

=> d 1-4 ibib abs hitstr

L8 ANSWER 1 OF 4 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS

ACCESSION NUMBER: 1996:132827 CAPLUS

DOCUMENT NUMBER: 124:189523

TITLE: Photosensitive resin composition as photoresist with high-sensitivity and high-resolution

INVENTOR(S): Sasahara, Atsuko; Kumada, Teruhiko; Yoshida, Yasuhiro; Horibe, Hideo; Kubota, Shigeru

PATENT ASSIGNEE(S): Mitsubishi Electric Corp, Japan

SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 42 pp.

CODEN: JKXXAF

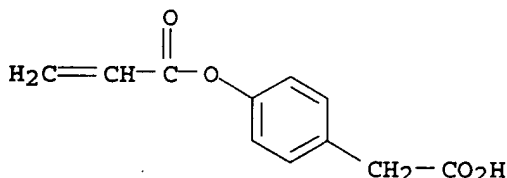
DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: Japanese

FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
	JP 07295221	A2	19951110	JP 1994-89917	19940427
AB	The title compn. comprises a polymer contg. a carboxyl group and a specified carboxylic acid ester group at its side chain and a compd. capable of generating an acid or base on being irradiated and optionally a poly-carboxylic acid ester.				
IT	110412-45-8P				
	RL: RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation) (prepd. for prepn. of resin used in photoresist compn.)				
RN	110412-45-8 CAPLUS				
CN	Benzeneacetic acid, 4-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)				



L8 ANSWER 2 OF 4 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS

ACCESSION NUMBER: 1991:493023 CAPLUS

DOCUMENT NUMBER: 115:93023

TITLE: The influence of the hydrogen-bonded association of carboxyl groups on the copolymerization of unsaturated carboxylic acids

AUTHOR(S): Hrabak, Frantisek; Bezdek, Milan

CORPORATE SOURCE: Inst. Macromol. Chem., Czech. Acad. Sci., Prague, 162 06, Czech.

SOURCE: Makromol. Chem. (1991), 192(6), 1419-30

CODEN: MACEAK; ISSN: 0025-116X

DOCUMENT TYPE: Journal

LANGUAGE: English

AB The reactivity ratios of styrene with 4-(acryloyloxy)phenylacetic acid, .alpha.-(methacryloyloxy)phenylacetic acid and 4-(methacryloyloxy)phenylacetic acid and their alkyl esters were detd. in Me2CO and AcOH solns. Due to the isolation of the COOH and COOR groups from the benzene ring owing to the CH2 group, the electron densities on the polymerizable double bonds of these acids, their H dimers, the H assocs. with the solvent and their alkyl esters are identical. In spite of this, however, in the copolymn. of styrene with unsatd. acids, the rate of addn. to the polymeric radical was fastest for the H dimers of the acids, slower for a mixt. of H dimers and H assocs., and slowest for the acid esters. The preferential enrichment of the copolymer with the acid was explained through a bimol. addn. to the first C=C of the H dimer to the polymeric radical and a faster "monomol." addn. of the C=C of the second dimer acid unit assocd. with the polymeric radical. If, however, there is some steric hindrance to an immediate radical propagation between

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-295221

(43) 公開日 平成7年(1995)11月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
7/004	5 0 3			
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 42 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-89917

(22) 出願日 平成6年(1994)4月27日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 笹原 敦子

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機  
株式会社材料デバイス研究所内

(72) 発明者 熊田 輝彦

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機  
株式会社材料デバイス研究所内

(72) 発明者 吉田 育弘

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機  
株式会社材料デバイス研究所内

(74) 代理人 弁理士 高田 守

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 感光性樹脂組成物の未露光部の溶解速度を低く抑えるとともに、露光部の溶解速度を向上させ、さらに、アルカリ現像液に対する露光部と未露光部との溶解速度の差を大きくし、露光する放射線に対する高い感度を有する高解像度の感光性樹脂組成物を提供すること。

【構成】 カルボキシ基と、特定のカルボン酸エステル基とを側鎖に有する高分子化合物 (A) および光照射により酸または塩基を発生する化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。前記組成物にさらに多価カルボン酸エステル化合物または多価フェノールの炭酸エステル化合物またはアルカリ可溶性高分子化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

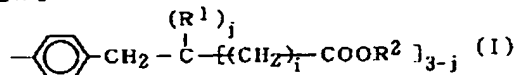
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基を含有する基と、一般式

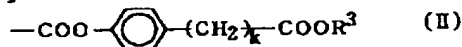
(I) :

【化1】



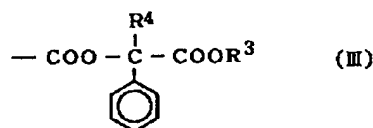
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基またはフェニル基、R<sup>2</sup>は $\alpha$ -ブチル基または $\alpha$ -アミル基、iは0または1、jは0、1または2、ただし、jが0または1のばあい、複数のiはそれぞれ独立して0または1)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基、一般式(I) :

【化2】



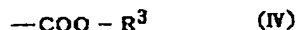
(式中、R<sup>3</sup>は $\alpha$ -ブチル基、 $\alpha$ -アミル基、イソプロピル基、アリル基、1-メチルビニル基、1, 1-ジメチルアリル基、2, 5-ジオキサニル基またはテトラヒドロフラニル基、kは0、1または2)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基、一般式(III) :

【化3】



(式中、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基またはフェニル基、R<sup>3</sup>は前記に同じ)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基および一般式(IV) :

【化4】

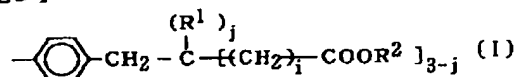


(式中、R<sup>3</sup>は前記に同じ)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基のうちの少なくとも1種とを側鎖に有する高分子化合物および光照射により酸または塩基を発生する化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】 カルボキシル基を含有する基と、一般式

(I) :

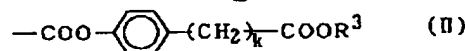
【化5】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基またはフェニル基、R<sup>2</sup>は $\alpha$ -ブチル基または $\alpha$ -アミル基、iは0または1、jは0、1または2、ただし、jが0または1のばあい、複数のiはそれぞれ独立して0または1)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基、一般式(I) :

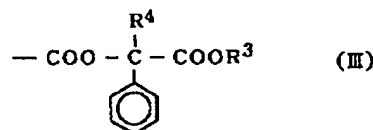
【化6】

2



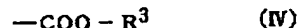
(式中、R<sup>3</sup>は $\alpha$ -ブチル基、 $\alpha$ -アミル基、イソプロピル基、アリル基、1-メチルビニル基、1, 1-ジメチルアリル基、2, 5-ジオキサニル基またはテトラヒドロフラニル基、kは0、1または2)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基、一般式(III) :

【化7】



(式中、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基またはフェニル基、R<sup>3</sup>は前記に同じ)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基および一般式(IV) :

【化8】

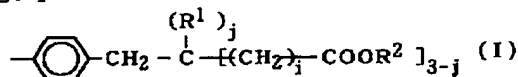


(式中、R<sup>3</sup>は前記に同じ)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基のうちの少なくとも1種とを側鎖に有する高分子化合物、多価カルボン酸エステル化合物および光照射により酸または塩基を発生する化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項3】 カルボキシル基を含有する基と、一般式

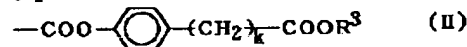
(I) :

【化9】



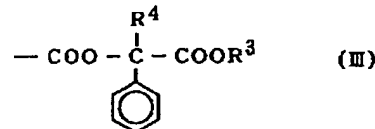
30 (式中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基またはフェニル基、R<sup>2</sup>は $\alpha$ -ブチル基または $\alpha$ -アミル基、iは0または1、jは0、1または2、ただし、jが0または1のばあい、複数のiはそれぞれ独立して0または1)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基、一般式(I) :

【化10】



40 (式中、R<sup>3</sup>は $\alpha$ -ブチル基、 $\alpha$ -アミル基、イソプロピル基、アリル基、1-メチルビニル基、1, 1-ジメチルアリル基、2, 5-ジオキサニル基またはテトラヒドロフラニル基、kは0、1または2)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基、一般式(III) :

【化11】

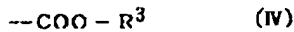


50 (式中、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基またはフェニル基、

3

R<sup>3</sup>は前記に同じ)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基および一般式 (IV) :

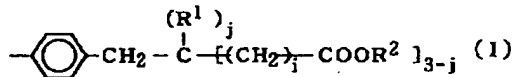
【化12】



(式中、R<sup>3</sup>は前記に同じ)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基のうちの少なくとも1種とを側鎖に有する高分子化合物、多価フェノールの炭酸エステル化合物および光照射により酸または塩基を発生する化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

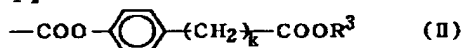
【請求項4】 カルボキシル基を含有する基と、一般式 (I) :

【化13】



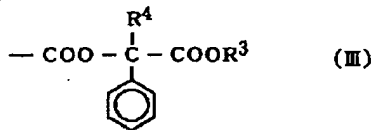
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基またはフェニル基、R<sup>2</sup>は $\text{t}$ -ブチル基または $\text{t}$ -アミル基、 $i$ は0または1、 $j$ は0、1または2、ただし、 $j$ が0または1のばあい、複数の $i$ はそれぞれ独立して0または1)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基、一般式 (I)

【化14】



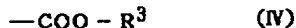
(式中、R<sup>3</sup>は $\text{t}$ -ブチル基、 $\text{t}$ -アミル基、イソプロピル基、アリル基、1-メチルビニル基、1, 1-ジメチルアリル基、2, 5-ジオキサニル基またはテトラヒドロフラニル基、 $k$ は0、1または2)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基、一般式 (III) :

【化15】



(式中、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基またはフェニル基、R<sup>3</sup>は前記に同じ)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基および一般式 (IV) :

【化16】

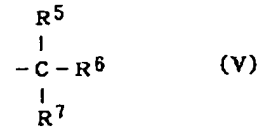


(式中、R<sup>3</sup>は前記に同じ)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基のうちの少なくとも1種とを側鎖に有する高分子化合物、アルカリ可溶性高分子化合物および光照射により酸または塩基を発生する化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項5】 多価カルボン酸エステル化合物が、一般式 (V) :

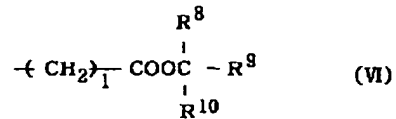
【化17】

4



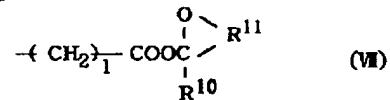
(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ハロゲン原子、一般式 (VI) :

【化18】

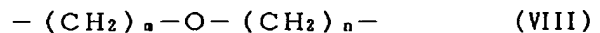


(式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>はそれぞれ独立して水素原子、フェニル基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数1~6のオキシアルキル基またはハロゲン原子、1は0~5の整数)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基または一般式 (VII) :

【化19】



(式中、R<sup>10</sup>は前記に同じ、R<sup>11</sup>は炭素数3~6のアルキレン基、2重結合を有する2価の炭化水素基または一般式 (VIII) :

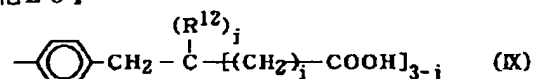


(式中、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ独立して1または2)で表わされる基、1は前記に同じ)、ただし、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>のうち少なくとも1種は一般式 (VI) または (VII) で示されるカルボン酸エステル基を含有する基)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基を分子中に2つ以上含有する酸または塩基で分解する化合物であることを特徴とする請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 アルカリ可溶性高分子化合物がカルボキシル基を含有する基を側鎖に有する高分子化合物であることを特徴とする請求項4記載の感光性樹脂組成物。

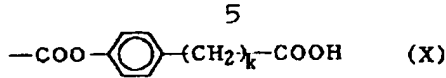
【請求項7】 カルボキシル基を含有する基と一般式 (I)、(II)、(III) または (IV) で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基のうちの少なくとも1種とを側鎖に有する高分子化合物におけるカルボキシル基を含有する基が、一般式 (IX) :

【化20】



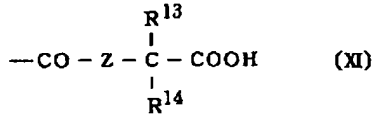
(式中、R<sup>12</sup>は水素原子またはメチル基、 $i$ は0または1、 $j$ は0、1または2)で表わされる基、一般式 (X) :

【化21】



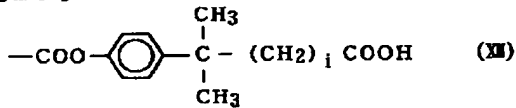
(式中、kは0または1)で表わされる基、一般式(XI) :

【化22】



(式中、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、フェニル基、ベンジル基またはCH<sub>2</sub>COOH、ZはO、N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)またはNH)で表わされる基および一般式(XII) :

【化23】



(式中、iは前記に同じ)で表わされる基のうちの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感光性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、超LSIなどの半導体デバイスの微細パターンを形成するために使用するエキシマレーザを代表とする遠紫外線などの放射線に対して有効な感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化が求められるなか、微細加工技術の開発が進められている。この技術を実現するために、いくつかの手法が検討されている。なかでも光リソグラフィ技術で使用する光源を短波長化するためにエキシマレーザを露光線源に使用したり、光学干渉などの問題が無視できる電子線、X線を露光線源に使用するなどの露光技術が注目されている。

【0003】従来、光リソグラフィ用の感光性樹脂組成物(レジスト)として、ノボラック樹脂とナフトキノアジドとからなる感光性樹脂組成物が知られており、この感光性樹脂組成物は、高解像度、ドライエッチング耐性、高感度などのすぐれた特性を有している。

【0004】しかしながら、前記ノボラック樹脂とナフトキノアジドとからなる感光性樹脂組成物のばあい、照射されるエネルギーにより逐次型の反応が起こるだけであるため、照射されるエネルギー効率は低く、その結果、大幅な感度向上を望むことができないのが実状である。また、露光線源の波長が短波長化するにしたがって、感光性樹脂組成物と感光波長との不適合が生じたり、短波長に対する感光性樹脂組成物自身の透過率が低いなどの問題が発生している。

6

【0005】これらの問題を解決するために、化学増幅型機構の考え方に基づく感光性樹脂組成物が検討されてきている。この考え方に基づく感光性樹脂組成物のばあい、光の照射により発生する酸を触媒として、化学反応を光以外の熱によって促進させる手法である。この方法では、光の照射により触媒量の酸を発生させることができればよい。極めて高感度な感光性樹脂組成物にすることができる。

【0006】たとえば、特開昭59-45439号公報には、遠紫外線に対して透明性の高い樹脂の水溶性の官能基を、酸に対して不安定な基で置換した重合体と、紫外線の照射により酸を発生する化合物とを混合したものを感光性樹脂組成物として用い、紫外線を照射したのち加熱することによってパターン化しうることが開示されている。

【0007】また、特開平5-279425号公報にも、オレフィン性不飽和基を有するフェニル酢酸エステルを重合させてえられた放射線感応性樹脂と、化学線への露光により酸を発生する物質とを含む放射線感応性組成物をポジ型レジストとして使用することが記載されている。

【0008】前記パターン化において、高解像度のパターンを形成するためには、現像液に対する感光性樹脂組成物の露光部と未露光部との溶解速度の差を大きくすることが必要であり、このことを達成するために感光性樹脂の現像液に対する溶解性を変化させる方法が提案されている。

【0009】たとえば、特開平4-158363号公報には、アルカリ現像液で可溶性にするための官能基であるフェノール基の5〜50%を、酸または塩基により分解される基で保護することにより可溶性を低減せしめた高分子化合物からなる感光性樹脂組成物を用いることにより、アルカリ現像液に対する露光部と未露光部との溶解速度の差を大きくし、高解像度のパターン形成を可能にしている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平4-158363号公報に開示されている組成物のばあい、未露光部の溶解速度を小さくし、露光部と未露光部との溶解速度の差を大きくすることはできるが、露光部の溶解速度を大きくすることは困難である。そのため、露光部の現像時間を短縮し、実質的に露光部と未露光部との溶解速度の差を大きくすることにも限界が生じ、結果として解像度の向上にも限界が生ずるという問題がある。

【0011】本発明は、前記のような従来技術の問題を解決するためになされたものであり、感光性樹脂組成物の未露光部の溶解速度を低く抑えとともに、露光部の溶解速度を向上させ、さらに、アルカリ現像液に対する露光部と未露光部との溶解速度の差を大きくし、露光する放射線に対する高い感度を有する高解像度の感光性樹

脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

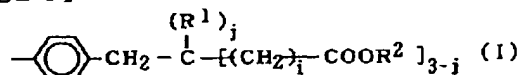
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、カルボキシル基を含有する基と、一般式 (I) :

【0014】

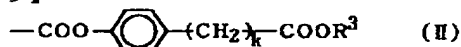
【化24】



【0015】(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基またはフェニル基、R<sup>2</sup>は $\alpha$ -ブチル基または $\alpha$ -アミル基、iは0または1、jは0、1または2、ただし、jが0または1のばあい、複数のiはそれぞれ独立して0または1)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基、一般式 (II) :

【0016】

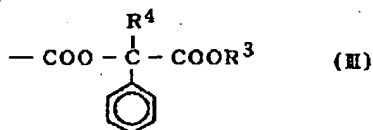
【化25】



【0017】(式中、R<sup>3</sup>は $\alpha$ -ブチル基、 $\alpha$ -アミル基、イソプロピル基、アリル基、1-メチルビニル基、1, 1-ジメチルアリル基、2, 5-ジオキサニル基またはテトラヒドロフラニル基、kは0、1または2)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基、一般式 (III) :

【0018】

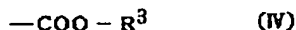
【化26】



【0019】(式中、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基またはフェニル基、R<sup>3</sup>は前記に同じ)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基および一般式 (IV) :

【0020】

【化27】



【0021】(式中、R<sup>3</sup>は前記に同じ)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基のうちの少なくとも1種とを側鎖に有する高分子化合物(以下、高分子化合物(A)ともいう)および光照射により酸または塩基を発生する化合物(以下、酸等発生化合物(a)ともいう)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物(発明1)

高分子化合物(A)、多価カルボン酸エステル化合物

(以下、多価カルボン酸エステル化合物(b)ともいう)および酸等発生化合物(a)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物(発明2)

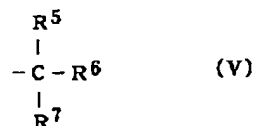
高分子化合物(A)、多価フェノールの炭酸エステル化合物(以下、多価フェノール炭酸エステル化合物(c)ともいう)および酸等発生化合物(a)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物(発明3)

高分子化合物(A)、アルカリ可溶性高分子化合物(以下、アルカリ可溶性高分子化合物(B)ともいう)および酸等発生化合物(a)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物(発明4)

発明2における多価カルボン酸エステル化合物(b)が、一般式(V) :

【0022】

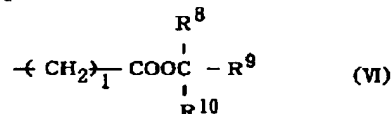
【化28】



20 【0023】(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ハロゲン原子、一般式(VI) :

【0024】

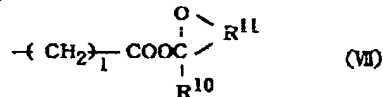
【化29】



30 【0025】(式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>はそれぞれ独立して水素原子、フェニル基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数1~6のオキシアルキル基またはハロゲン原子、1は0~5の整数)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基または一般式(VII) :

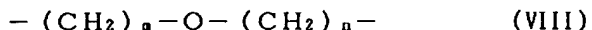
【0026】

【化30】



40

【0027】(式中、R<sup>10</sup>は前記に同じ、R<sup>11</sup>は炭素数3~6のアルキレン基、2重結合を有する2価の炭化水素基または一般式(VIII) :



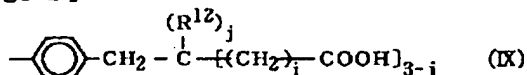
(式中、m、nはそれぞれ独立して1または2)で表わされる基、1は前記に同じ)、ただし、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>のうち少なくとも1種は一般式(VI)または(VII)で示されるカルボン酸エステル基を含有する基)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基を分子中に2つ以上含有する酸または塩基で分解する化合物であるこ

50

とを特徴とする感光性樹脂組成物（発明２－１）、発明４におけるアルカリ可溶性高分子化合物（Ｂ）が、カルボキシル基を含有する基を側鎖に有する高分子化合物であることを特徴とする感光性樹脂組成物（発明４－１）  
発明１～４における高分子化合物（Ａ）におけるカルボキシル基を含有する基が、一般式（Ⅸ）：

【0028】

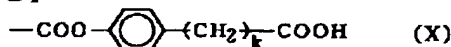
【化3 1】



【0029】(式中、R<sup>12</sup>は水素原子またはメチル基、iは0または1、jは0、1または2)で表わされる基、一般式(X)：

【0030】

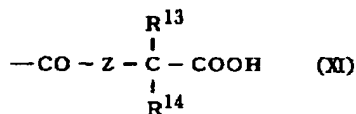
【化3 2】



【0031】(式中、 $k$ は0または1)で表わされる基および一般式(XI)：

【0032】

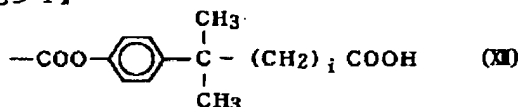
【化.3 3】



【0033】(式中、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、フェニル基、ベンジル基またはCH<sub>2</sub>COOH、ZはO、N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)またはNH)で表わされる基および一般式(XII)：

【0034】

【化3 4】



【0035】（式中、iは前記に同じ）で表わされる基のうちの少なくとも1種であることを特徴とする感光性樹脂組成物（発明1-1、発明2-2、発明3-1、発明4-2）に関する。

【0036】

【作用】発明1においては、特開平4-158363号公報に記載の感光性樹脂組成物中の溶解性成分として用いられているフェノール性高分子化合物にかえて、アルカリ現像液に対する溶解速度を大幅に大きくすることが

できるカルボキシル基を酸または塩基により分解されるカルボン酸エステル基を含有する基とともに側鎖に導入した高分子化合物(A)にかえることにより、感光性樹脂組成物被膜の露光部の溶解速度が大幅に大きくなり、従来よりも露光部と未露光部との溶解速度の差が大きくなる。

【0037】また、発明2および発明3においては、高分子化合物(A)に加えて、それぞれ露光により発生する酸または塩基によってアルカリ現像液に溶解しやすい物質にかわる多価カルボン酸エステル化合物(b)および多価フェノール炭酸エステル化合物(c)を併用するため、感光性樹脂組成物被膜の露光部の溶解速度がさらに大きくなる。

【0038】また、発明4においては、高分子化合物（A）に加えて、アルカリ可溶性高分子化合物（B）を使用するため、露光によってアルカリ現像液に可溶性になった高分子化合物（A）のアルカリ現像液への溶解速度がさらに大きくなる。

【0039】さらに、発明2-1では、発明2における多価カルボン酸エステル化合物(b)として、多価カルボン酸エステル化合物(b)のうちでもとくに露光により発生する酸または塩基によって分解しやすく、アルカリ現像液によって溶解しやすい化合物に変換しやすい化合物を使用するため、露光部の溶解速度がさらに大きくなる。

【0040】また、発明4-1では、発明4におけるアルカリ可溶性高分子化合物(B)として、側鎖にカルボキシル基を含有する高分子化合物というように、アルカリ現像液に溶解しやすい高分子化合物を使用するため、露光部の溶解速度がさらに大きくなる。

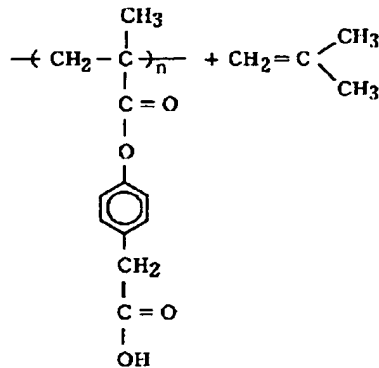
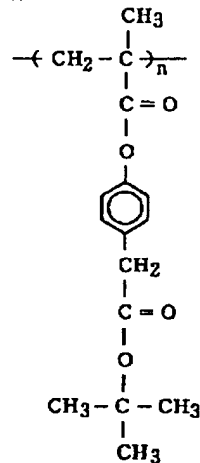
【0041】また、発明1-1、発明2-2、発明3-1および発明4-2では、高分子化合物(A)におけるカルボキシル基として一般式(IX)、(X)、(XI)または(XII)で表わされる基を有する高分子化合物(A)を用いるため、露光部と未露光部との溶解速度の差がさらに大きくなる。

【0042】なお、高分子化合物(A)に含まれる酸または塩基により分解されるカルボン酸エステル基を有する基が、酸の触媒作用により分解する反応を、p-メタクリロイルオキシフェニル酢酸もブチルエステルが重合してカルボン酸エステル基を有する基が導入された重合体を例にとりて示すとつぎのようになる。

【0043】

【化35】

1 1



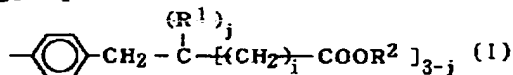
1 2

【0044】

【実施例】発明1に用いられるカルボキシル基を含有する基と、一般式(I)：

【0045】

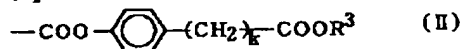
【化36】



【0046】(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基またはフェニル基、R<sup>2</sup>はトープチル基またはトーアミル基、iは0または1、jは0、1または2、ただし、jが0または1のばあい、複数のiはそれぞれ独立して0または1)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基、一般式(II)：

【0047】

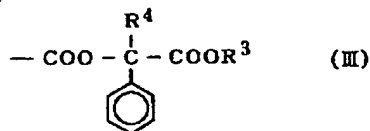
【化37】



【0048】(式中、R<sup>3</sup>はトープチル基、トーアミル基、イソプロピル基、アリル基、1-メチルビニル基、1,1-ジメチルアリル基、2,5-ジオキサニル基またはテトラヒドロフラニル基、kは0、1または2)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基、一般式(III)：

【0049】

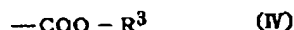
【化38】



【0050】(式中、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基またはフェニル基、R<sup>3</sup>は前記に同じ)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基および一般式(IV)：

【0051】

【化39】



\*【0052】(式中、R<sup>3</sup>は前記に同じ)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基のうちの少なくとも1種とを側鎖に有する高分子化合物(高分子化合物(A))は、発明1の感光性樹脂組成物の主材として用いられる成分であり、パターン化されるべき基体に塗布したばあいには感光性被膜を形成し、露光したばあいには露光部分に存在する一般式(I)~(IV)で表わされるカルボン酸エステル基を有する基が、後述する光照射により酸または塩基を発生する化合物(酸等発生化合物(a))から発生する酸または塩基を触媒として分解し、アルカリ現像液により溶解する高分子に変換し、現像により、ポジ型パターンを形成する成分である。

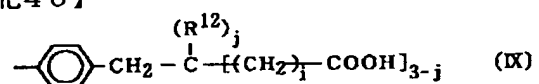
【0053】高分子化合物(A)に含まれるカルボキシル基を含有する基は、高分子化合物(A)中の前記カルボン酸エステル基を有する基が露光によって分解し、カルボキシル基が生成したばあい、これら2種のカルボキシル基がアルカリ現像液と反応し、カルボン酸塩基を含有する基となり、露光した部分の高分子化合物(A)の溶解速度を、カルボキシル基を含有する基を含まないばあいよりも大きくし、露光していない部分の高分子化合物(A)との溶解速度の差を大きくするために使用する基である。

【0054】前記カルボキシル基を含有する基は、カルボキシル基そのものまたはカルボキシル基を含有する基であるかぎりとくに限定はないが、カルボキシル基を含有する基のばあい、カルボキシル基1個あたりの分子量が500程度以下、さらには100~300程度であるというのが、露光後のアルカリ現像液への溶解速度を大きくするという点から好ましい。

【0055】前記カルボキシル基を含有する基のうち、ドライエッチング性にすぐれている点から好ましいものとしては、一般式(IX)：

【0056】

【化40】



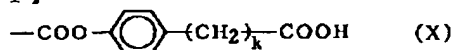


13

【0057】(式中、 $R^{12}$ は水素原子またはメチル基、 $i$ は0または1、 $j$ は0、1または2)で表わされる基、現像液に対する溶解性がすぐれている点から好ましいものとしては、一般式(X)：

【0058】

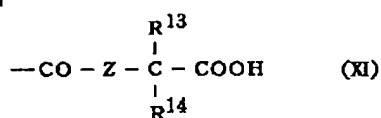
【化41】



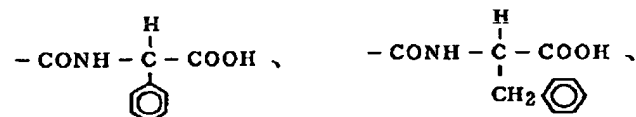
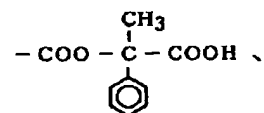
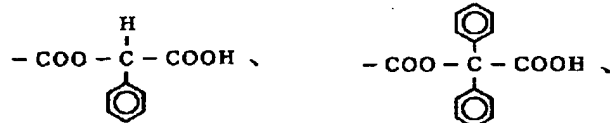
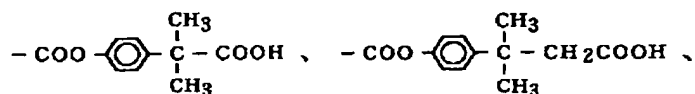
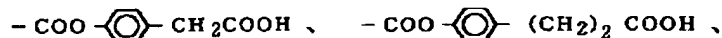
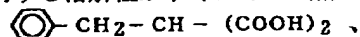
【0059】(式中、 $k$ は0または1)で表わされる基、露光光に対する吸収が小さく透明性が高いという点から好ましいものとしては、一般式(XI)：

【0060】

【化42】



【0061】(式中、 $R^{13}$ および $R^{14}$ はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、フェニル基、ベンジル基または $\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{Z}$ はO、N( $\text{C}_6\text{H}_5$ )またはNH)で表わされる基、現像液に対する溶解性がすぐれている点\*



【0066】などがあげられる。これらの基は高分子化合物(A)に1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

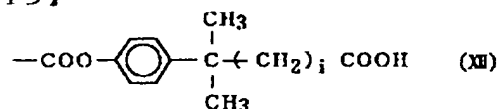
【0067】前記カルボキシル基を含有する基のうちで※

14

\*から好ましいものとしては、一般式(XII)：

【0062】

【化43】



【0063】(式中、 $i$ は前記に同じ)で表わされる基などがあげられる。

【0064】前記カルボキシル基を含有する基の具体例としては、たとえば $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}(\text{COOH})_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{COOH})_2$

2

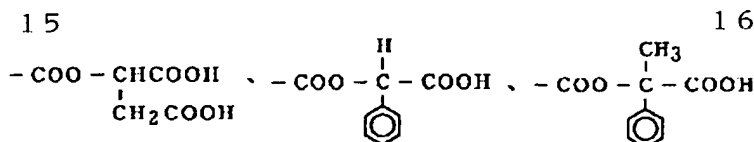
【0065】

【化44】

※も、とくに

【0068】

【化45】



【0069】などが露光波長での光の透過性が高いなどの点から好ましく、また、

【0070】

【化46】



【0071】がドライエッチング耐性にすぐれているなどの点から好ましい。

【0072】高分子化合物(A)に含まれる一般式

(I)～(IV)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基は、露光により、酸等発生化合物(a)から発生する酸または塩基によって分解してカルボキシル基に変換し、アルカリ現像液で現像する際に、露光した部分の高分子化合物(A)を溶解させやすくし、一方、露光されていない部分の高分子化合物(A)は実質的に溶解せずにのこるようにするために使用される基である。

【0073】一般式(I)～(IV)における $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{COOR}^3$ が、発明1というカルボン酸エステル基にあたる基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ がそれぞれ $\text{t}$ -ブチル基または $\text{t}$ -アミル基および $\text{t}$ -ブチル基、 $\text{t}$ -アミル基、イソプロピル基、アリル基、1-メチルビニル基、1,1-ジメチルアリル基、2,5-ジオキサニル基またはテトラヒドロフラニル基であるため、酸等発生化合物(a)から発生した酸または塩基により分解、好ましくは室温～150℃に加熱することにより分解し、アルカリ現像液による現像時には露光した部分の高分子化合物(A)の溶解速度を大きくするのに寄与する。一方、分解する前の基または分解せずにのこった基は、高分子化合物(A)がアルカリ現像液に溶解しないように作用す\*

る。この結果、高分子化合物(A)のうち露光した部分はアルカリ現像液に溶解しやすくなり、露光しなかった部分は溶解しにくいままのこることになり、ポジ型レジストとして作用する。

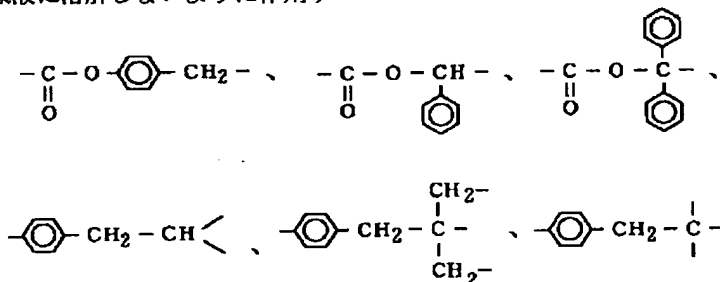
【0074】前記 $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{COOR}^3$ で表わされるカルボン酸エステル基が、 $\text{t}$ -ブチル基、 $\text{t}$ -アミル基、イソプロピル基、アリル基、1-メチルビニル基、1,1-ジメチルアリル基、2,5-ジオキサニル基、テトラヒドロフラニル基のばあいには、露光後の分解が起こりやすいため(たとえば室温というマイルドな条件で分解がおこる)また副反応をとまわず、カルボン酸エステル基が選択的に分解することができる点から好ましい。

【0075】また、前記 $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{COOR}^3$ で表わされるカルボン酸エステル基は、高分子化合物(A)の主鎖に、たとえば一般式(IV)に示すように直接結合していてもよく、一般式(I)～(III)に示すように、結合基を介して結合していてもよいが、アルカリ現像液に対する溶解性が高く、露光波長に対する透過率が高いという点からは、一般式(IV)に示すように直接主鎖に結合している方が好ましく、一方、均一な塗膜性がえられ、ドライエッチング耐性にすぐれているという点からは、一般式(I)～(III)に示すように結合基を介して結合している方が好ましい。

【0076】前記結合基の好ましい具体例としては、たとえば

【0077】

【化47】



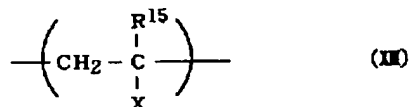
【0078】などがあげられる。

【0079】前記カルボキシル基を含有する基と、一般式(I)～(IV)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基とが結合している高分子化合物(A)の主鎖にはとくに限定はないが、重合性がよく、共重合体がえられやすいという点からは、一般式(XIII)：

【0080】

【化48】

※



【0081】(式中、 $\text{R}^{15}$ は水素原子、メチル基またはClなどのハロゲン原子、Xはカルボキシル基を含有する基または一般式(I)～(IV)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基)からなる主鎖であることが

好ましい。

【0082】前記カルボキシル基を含有する基と一般式 (I) ~ (IV) で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基との高分子化合物 (A) 中における割合は、前述のごとく、露光していない部分がアルカリ現像液に実質的に溶解せず、露光した部分がアルカリ現像液への溶解速度が大きくなり短時間に良好な解像度で現像できるという点から、カルボキシル基/カルボン酸エステル基がモル比で5/95~90/10の範囲が好ましい。カルボキシル基/カルボン酸エステル基が5/95より小さくなると露光した部分のアルカリ現像液への溶解速度と露光していない部分のアルカリ現像液への溶解速度との差が充分えられにくくなる。また、90/10より大きくなると、露光していない部分のアルカリ現像液への溶解速度が大きくなりすぎ、露光した部分のアルカリ現像液への溶解速度との差が充分にえられにくくなる。カルボキシル基/カルボン酸エステル基の最小比率が20/80以上、さらには30/70以上のばあいは、露光した部分と露光していない部分とのアルカリ現像液への溶解速度の差が大きくなり、大きな現像速度で解像度をさらに良好にすることができ、また、最大比率が80/20以下、さらには70/30以下のばあいも、前記と同様に、大きな現像速度で解像度をさらに良好にすることができる。

【0083】前記のごとき高分子化合物 (A) の分子量としては、重量平均分子量 (Mw) で2000~50000であるのが好ましく、2000よりも小さいばあいには均一な塗膜性が得られにくく、ドライエッチング耐性も低下しやすく、50000をこえるばあいは、現像時の露光部の溶解性が低下しやすく、現像残渣の発生を招くばあいがある。さらには5000~40000であるのが塗膜性 (成膜性)、現像性の点からさらに好ましい。なお、重量平均分子量 (Mw) /数平均分子量 (Mn) との値としては1.0~4.0、さらには1.0~3.0であるのが好ましい。

【0084】つぎに、高分子化合物 (A) の製法の一例について説明する。

【0085】高分子化合物 (A) は、たとえばカルボキシル基を含有する基を有するモノマー (以下、カルボキシル基含有モノマーともいう) と、一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基のうちのいずれかを有するモノマー (以下、カルボン酸エステル基含有モノマーともいう) とを共重合させることによりうることができる。

【0086】前記カルボキシル基含有モノマーは、たとえば (メタ) アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などの一般的なモノマーであってもよく、また、重合可能な不飽和基を含有する化合物と、カルボキシル基を含有する化合物とを反応させたモノマーであってもよい。

【0087】前記重合可能な不飽和基を含有する化合物

としては、たとえばアクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、マレイン酸ジクロリド、イタコン酸ジクロリド、クロロメチル化スチレンあるいはこれらの誘導体などがあげられる。

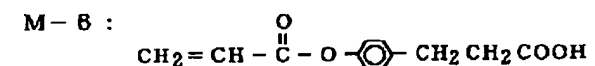
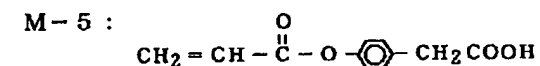
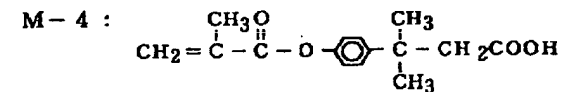
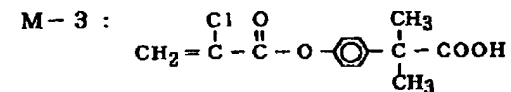
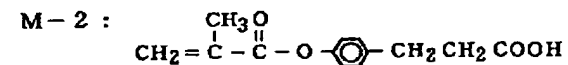
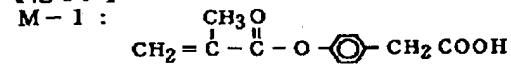
【0088】また、前記カルボキシル基を含有する化合物としては、たとえばp-ヒドロキシフェニル酢酸、p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、p-ヒドロキシフェニルイソ酪酸、DL-2-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン、DL-フェニルアラニン、DL-マンデル酸、ベンジル酸、DL-2-フェニル酪酸、DL-リンド酸、p-メルカプトフェニル酢酸などがあげられる。

【0089】前記重合可能な不飽和基を含有する化合物と、前記カルボキシル基を含有する化合物とを反応させる方法としては、たとえば7~10% (重量%、以下同様) のNaOH水溶液中で、0~5℃の低温度下で両者を3~5時間反応させたのち中和し、沈澱物を単離、精製することにより、または、ピリジンの存在下、テトラヒドロフラン中、両者を約2~4時間反応させたのち溶媒を留去し、残留物を水中に投入し、沈澱物を単離、精製するなどの方法があげられる。

【0090】このようにして製造されるカルボキシル基含有モノマーの具体例としては、たとえば

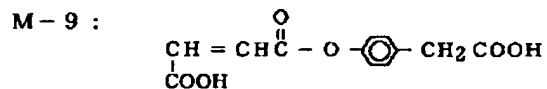
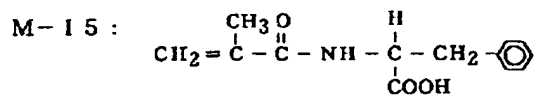
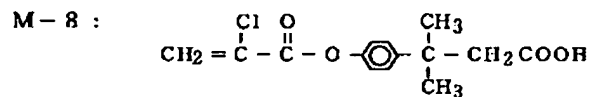
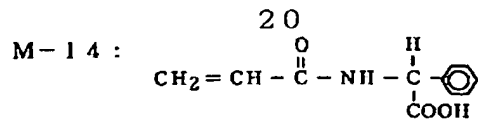
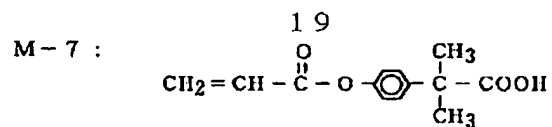
【0091】

【化49】

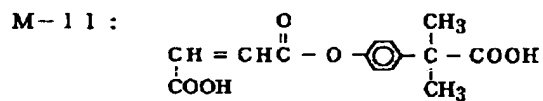
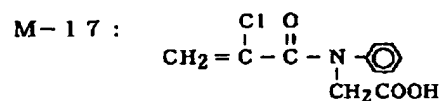
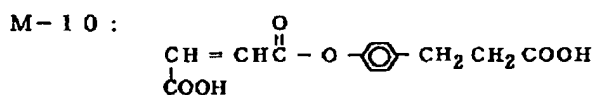
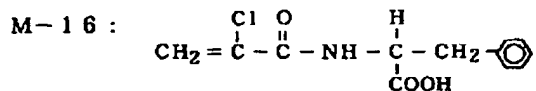


【0092】

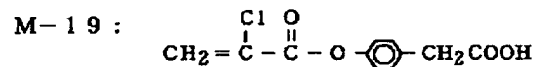
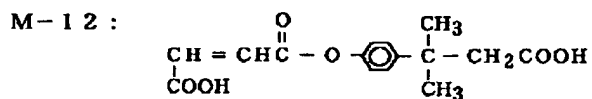
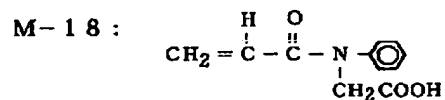
【化50】



10

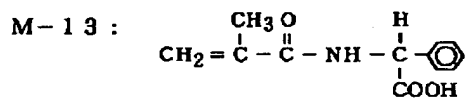


20



【0094】

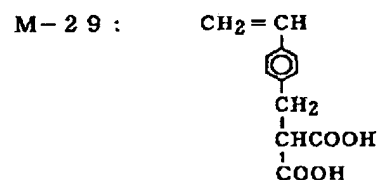
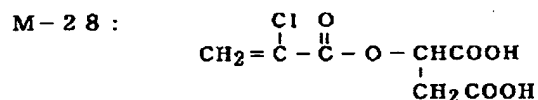
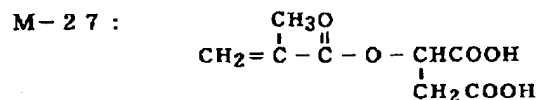
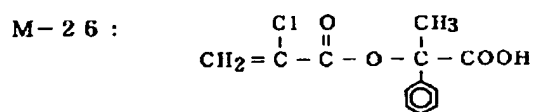
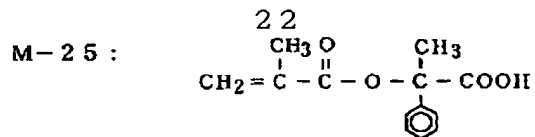
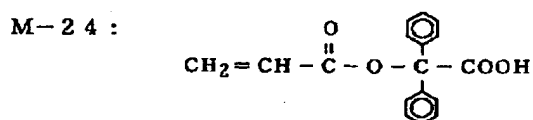
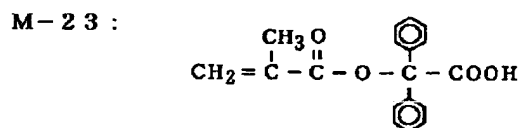
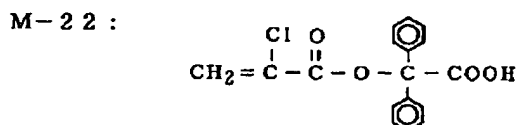
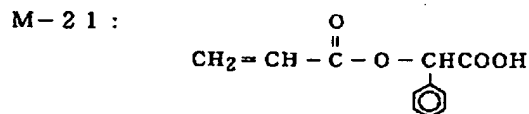
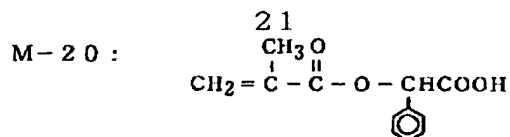
【化52】



【0093】

【化51】

30



【0095】

【化53】

【0096】などがあげられる。

【0097】他方、カルボン酸エステル基含有モノマーは、一般的には、重合可能な不飽和基とカルボキシル基とを含有する化合物と、一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基のいずれかを含有する基中のカルボン酸エステル基を形成するアルコールとを反応させる方法、または重合可能な不飽和基を含有する化合物と、前記カルボン酸エステル基を含有し、重合可能な不飽和基を含有する化合物と反応可能な基を含有する化合物とを反応させる方法により合成される。

【0098】前記重合可能な不飽和基とカルボキシル基とを含有する化合物として、たとえば前記カルボキシル基含有モノマーがあげられる。

【0099】また、前記カルボン酸エステル基を形成するアルコールとしては、たとえばトブチルアルコール、トアミルアルコール、イソプロピルアルコール、トヘキシルアルコール、アリルアルコール、テトラヒドロフラニルアルコールなどがあげられる。

【0100】前記重合可能な不飽和基とカルボキシル基とを含有する化合物と、前記カルボン酸エステル基を形成するアルコールとを反応させる方法としては、たとえば前記重合可能な不飽和基とカルボキシル基とを含有す

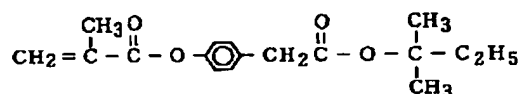
23

る化合物を塩化チオニルに溶解させ、活性剤としてジメチルホルムアミドを用い、12時間反応したのち、塩化チオニルを留去し酸塩化物をうることができる。その酸塩化物をたとえばテトラヒドロフランに溶解させ、これと前記カルボン酸エステル基を形成するアルコールとをピリジンを用いて室温で12時間反応させたのち、溶媒を留去し、残留物をエタノールで再結晶を行なうなどの方法によりうるることができる。

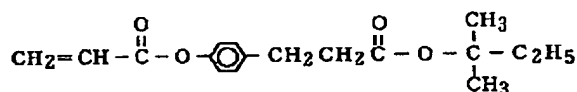
【0101】前記重合可能な不飽和基を含有する化合物としては、たとえば、カルボキシル基含有モノマーの原料としてあげた酸クロライドや、p-ビニルベンジルク

ロリドなどのクロライド誘導体があげられる。  
【0102】また、前記カルボン酸エステル基を含有し、重合可能な不飽和基を含有する化合物と反応可能な基を含有する化合物としては、たとえばマロン酸ジ- $\alpha$ -

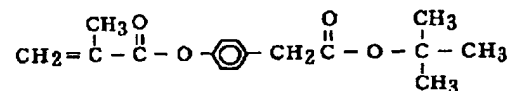
M-30:



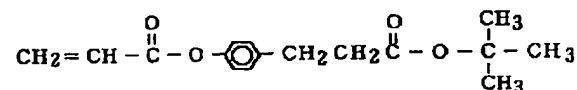
M-31:



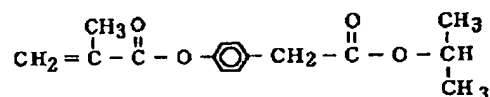
M-32:



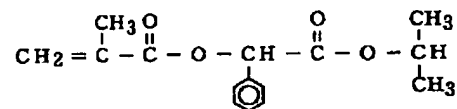
M-33:



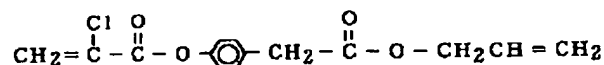
M-34:



M-35:



M-36:



24

\*-ブチル、トリカルバリル酸も-ブチルなどがあげられる。これらは、たとえばp-ビニルベンジルクロリドなどのクロライド誘導体と反応させることができる。

【0103】前記重合可能な不飽和基を含有する化合物と、前記カルボン酸エステル基を含有する基を有する化合物とを反応させる方法としては、たとえばイソプロピルアルコールなどの溶媒中、たとえば金属ナトリウムを用い、両者を室温で1日反応させたのち溶媒を留去し、残留物をエーテルで再結晶を行なうなどの方法によりうるることができる。

【0104】このようにして製造されるカルボン酸エステル基含有モノマーの具体例としては、たとえば

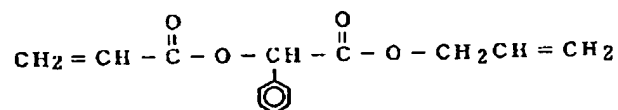
【0105】

【化54】

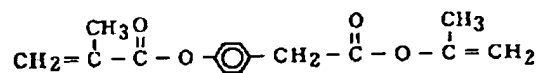
【0106】

※ ※【化55】

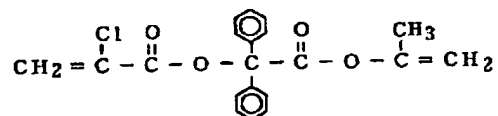
25  
M-37:



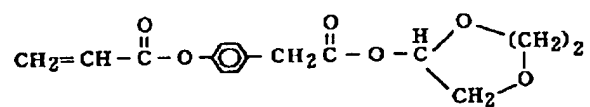
M-38:



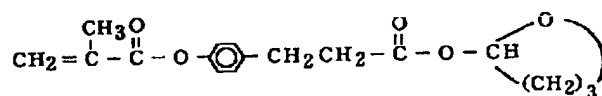
M-39:



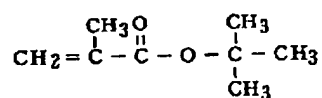
M-40:



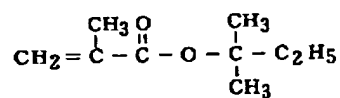
M-41:



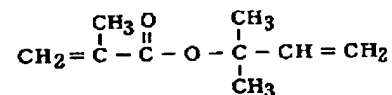
M-42:



M-43:



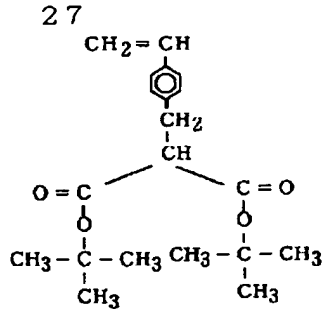
M-44:



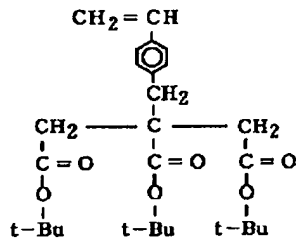
【0107】

【化56】

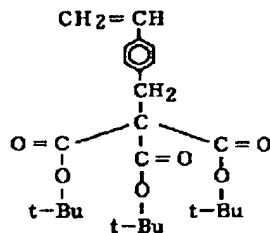
M-45:



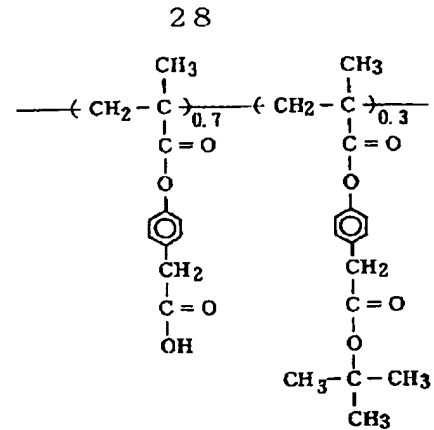
M-46:



M-47:

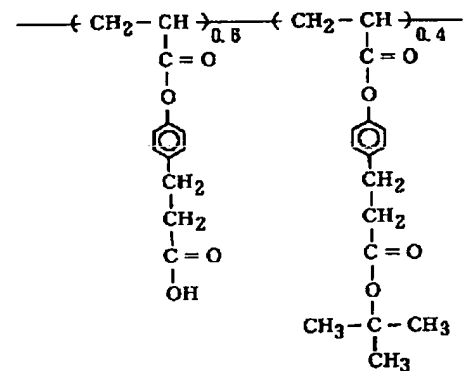


A-1:



10

A-2:



20

【0108】高分子化合物(A)はこのようにして製造された前記カルボキシル基含有モノマーおよびカルボン酸エステル基含有モノマーを所定のモル比になるように、たとえばジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドなどの溶媒中に溶解させ、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどから選択された重合開始剤をジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドなどに溶解し、40~100℃、好ましくは50~80℃で重合を行なうことにより製造される。

【0109】前記のごとき高分子化合物(A)の具体例としては、たとえば以下に示すごときものがあげられる。

【0110】

【化57】

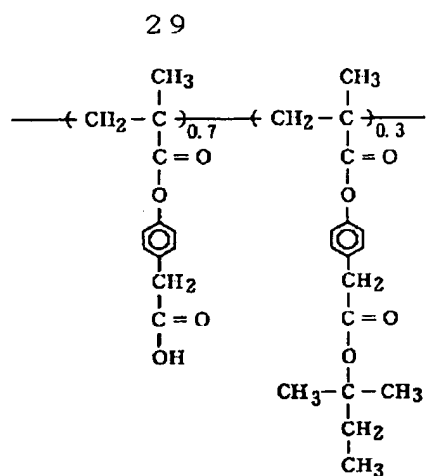
【0111】

【化58】

40

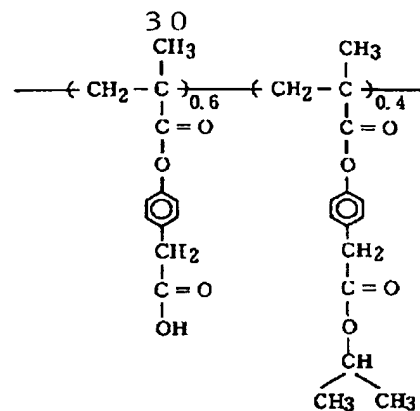


A-3:

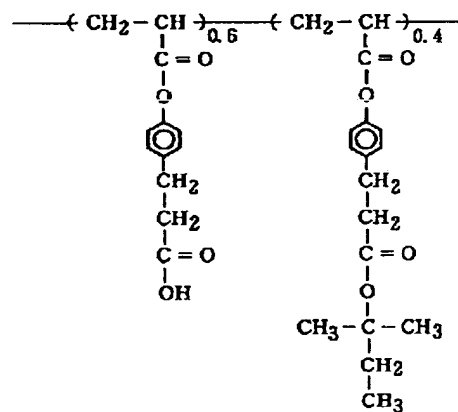


10

A-5:

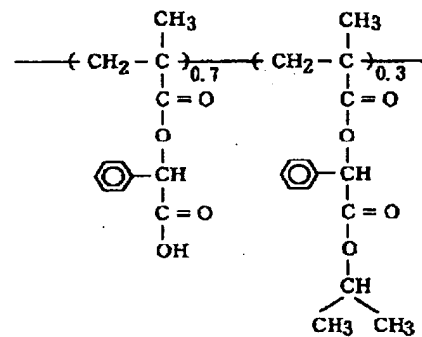


A-4:



20

A-6:

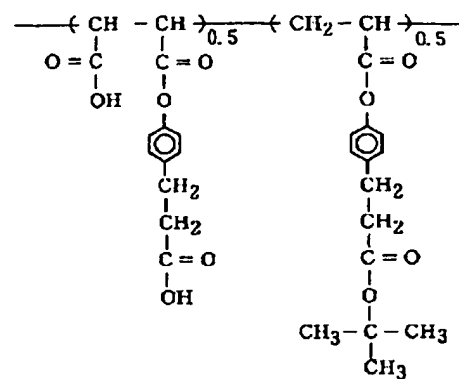


【0113】  
【化60】

【0112】  
【化59】

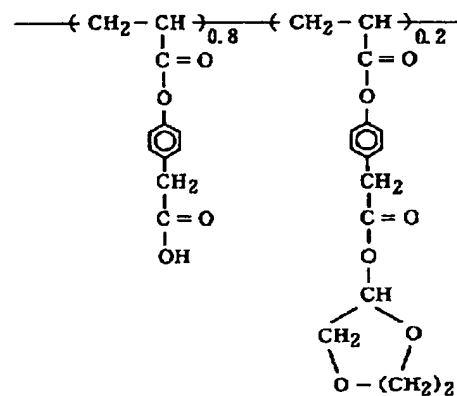
30

A - 9 : 32



10

**A-10 :**



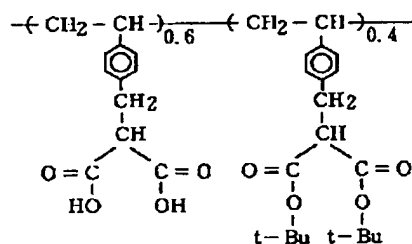
20

30 【0115】  
【化62】

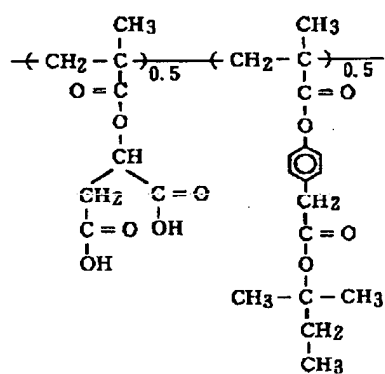
30

33

A-11:



A-12:

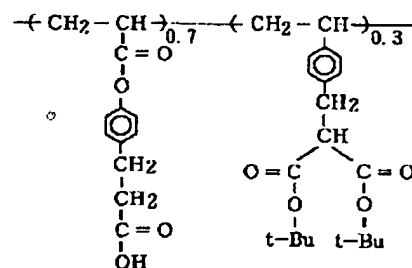


【0116】

【化63】

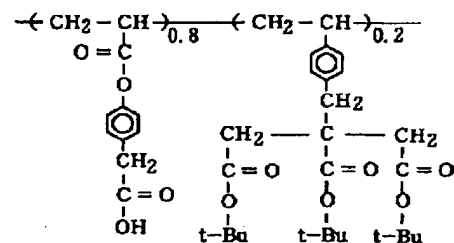
34

A-13:



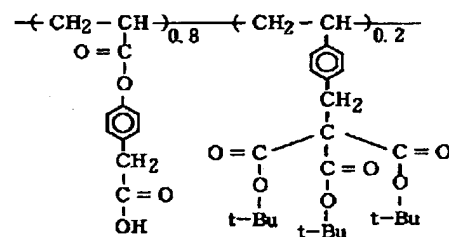
10

A-14:



20

A-15:



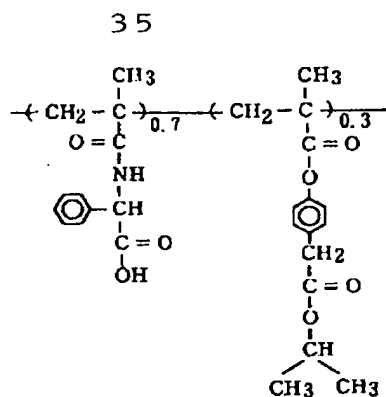
30 【0117】

【化64】

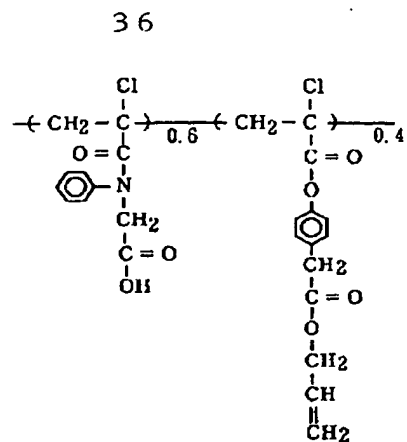
(19)

特開平7-295221

A-16:

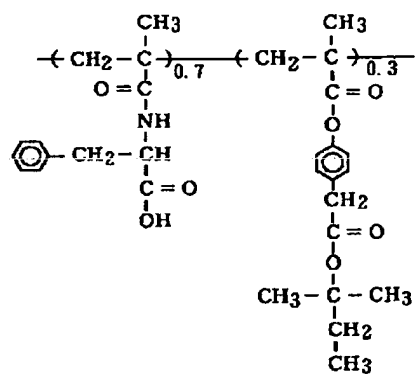


A-18:



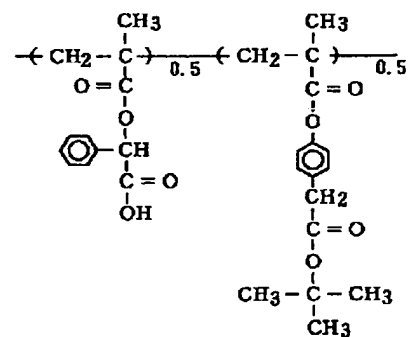
10

A-17:



20

A-19:



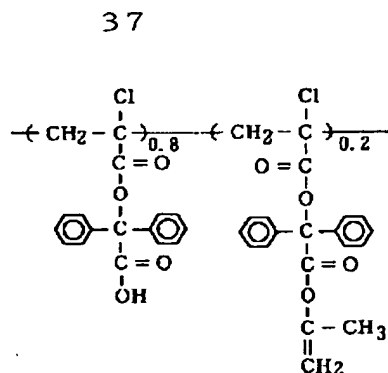
【0118】

【化65】

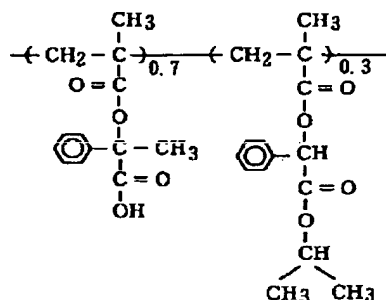
【0119】

【化66】

A-20:



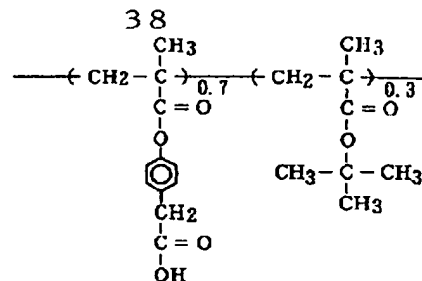
A-21:



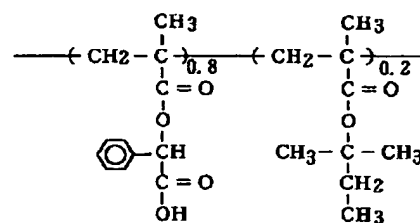
【0120】

【化67】

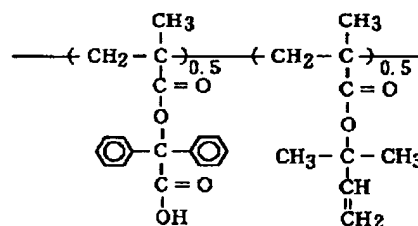
A-22:



A-23:



A-24:



【0121】前記高分子化合物(A)のなかでも、化合物A-1、A-5、A-21、A-22、A-23、A-24は、現像液に対する溶解性、ドライエッチング耐性、露光波長に対する透過率の高さなどの点から好ましく用いられる。

【0122】発明1の感光性樹脂組成物は、前述のごとき高分子化合物(A)および酸等発生化合物(a)から調製される。

【0123】前記酸等発生化合物(a)は、いわゆる化学増幅型機構の考え方に基づく感光性樹脂組成物に使用されている化合物であって、光の照射によって分解し、酸または塩基を発生する化合物のことである。この化合物から発生した酸または塩基は、高分子化合物(A)中のカルボン酸エステル基を分解する際の触媒として作用するため、少量の光を照射して触媒量の酸または塩基を発生させることにより感光性樹脂組成物被膜を感光させ、現像することができる。

【0124】前記のごとき酸等発生化合物(a)は、前述のごとき光の照射によって分解し、酸または塩基を発生する化合物であるかぎりとくに限定なく使用しうる。

【0125】このような化合物のうち酸を発生する化合物の具体例としては、たとえばトリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウム

ヘキサフルオロアンチモネイト、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルシネイト、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェイト、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネイト、4-チオフエノキシジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレイト、4-チオフエノキシジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネイト、4-チオフエノキシジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルシネイト、4-チオフエノキシジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェイト、4-チオフエノキシジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネイト、4-チーブチルフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレイト、4-チーブチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネイト、4-チーブチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルシネイト、4-チーブチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェイト、4-チーブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネイト、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレイト、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネイト、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアルシネイト、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェイト、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアルシネイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネイト、ジフェニルヨウドニウムテトラフルオロボレイト、ジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアンチモネイト、ジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアルシネイト、ジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェイト、ジフェニルヨウドニウムトリフルオロメタンスルホネイト、3, 3'-ジニトロジフェニルヨウドニウムテトラフルオロボレイト、3, 3'-ジニトロジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアンチモネイト、3, 3'-ジニトロジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアルシネイト、3, 3'-ジニトロジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェイト、3, 3'-ジニトロジフェニルヨウドニウムトリフルオロメタンスルホネイト、4, 4'-ジメチルジフェニルヨウドニウムテトラフルオロボレイト、4, 4'-ジメチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアンチモネイト、4, 4'-ジメチルフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアルシネイト、4, 4'-ジメチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェイト、4, 4'-ジメチルフェニルヨウドニウムトリフル

オロメタンスルホネイト、4, 4'-ジーブチルフェニルヨウドニウムテトラフルオロボレイト、4, 4'-ジーブチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアンチモネイト、4, 4'-ジーブチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアルシネイト、4, 4'-ジーブチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェイト、4, 4'-ジーブチルジフェニルヨウドニウムトリフルオロメタンスルホネイトなどのオニウム塩; 2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)トリアジン、2-アリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)トリアジン、 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリプロモメチルフェニルスルホン、 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -ヘキサクロロキシリレン、2, 2-ビス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのハロゲン含有化合物; 2-ニトロベンジルトシレート、2, 6-ジニトロベンジルトシレート、2, 4-ジニトロベンジルトシレート、メチルスルホン酸2-ニトロベンジルエステル、酢酸2-ニトロベンジルエステル、p-ニトロベンジル-9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネイト、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(エタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(プロパンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(フェニルスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンなどのスルホン酸エステル; ビス(チーブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(チーブチルフェニルスルホニル)メタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)メタン、2, 2-ビス(チーブチルフェニルスルホニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)プロパン、1-チーブチルフェニル-1-エトキシカルボニルジアゾメタン、1-チーブチルフェニル-1-プロピルオキシカルボニルジアゾメタン、1-p-メチルフェニル-1-エトキシカルボニルジアゾメタン、1-p-メチルフェニル-1-プロピルオキシカルボニルジアゾメタン、1, 2-ビス(p-メチルフェニルジアゾメチルカルボニルオキシ)エチレン、1, 3-ビス(p-メチルフェニルジアゾメチルカルボニルオキシ)プロピレンなどのスルホン化合物; ヒドロキシこはく酸イミド、ヒドロキシフタル酸イミドなどのヒドロキシイミドのスルホン酸エステルやこれらの誘導体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0126】前記酸を発生する化合物のなかでも、ジフェニルヨウドニウムトリフレイト、トリフェニルスルホニウムトリフレイト、トリフェニルスルホニウムヘキサ

フルオロアンチモナイト、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレートは、光照射による酸の発生率が高いという点から好ましく用いられる。

【0127】また、塩基を発生する化合物の具体例としては、たとえばトリフェニルメタノール、トリスー

メトキシフェニルメタノール、トリスクロロフェニルメタノールおよびその誘導体や、*o*-ニトロベンジルカルバネートなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0128】前記塩基を発生する化合物の中でも、トリフェニルメタノール、トリスー

メトキシフェニルメタノールは光照射による塩基の発生効率が高いという点から好ましく用いられる。

【0129】発明1の感光性樹脂組成物は、前述のごとき高分子化合物(A)および酸等発生化合物(a)から調製される。

【0130】高分子化合物(A)および酸等発生化合物(a)の配合割合としては、高分子化合物(A)が70~99%、酸等発生化合物が1~30%の範囲が好ましい。高分子化合物(A)の配合割合が99%より多いばあい、カルボン酸エステル基の分解反応を促進させる触媒となる酸または塩基の発生量が少なくなるためパターンニングが行ないにくくなる傾向が生じる。一方、70%未満のばあい、相溶性が不十分な感光性樹脂組成物になりがちで均一な組成物がえられにくくなり、形成されるパターンの不良が発生しやすくなる。

【0131】高分子化合物(A)の最小配合割合が70%以上、さらには75%以上であるのがドライエッチング耐性を保ち、均一な膜を形成することが可能である点からさらに好ましく、最大配合割合が99%以下、さらには98%以下であるのが光照射による酸または塩基の発生量を好適に確保し、良好なパターンニング性をう点から好ましい。

【0132】発明1の感光性樹脂組成物には、通常、組成物の粘度の調整、塗膜性などのために、さらに溶媒が用いられる。

【0133】用いられる溶媒としては、前記両成分を速やかに溶解し、かつそれらと反応しないものであるかぎりとくに限定はないが、沸点が100~220℃の範囲の溶媒が好ましい。沸点が100℃より低いばあい、塗布したときにむらができやすく、沸点が220℃より高いばあい、乾燥が容易ではなくなる。前記のごとき溶媒の具体例としては、たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、酢酸エチル、ヒルビン酸エチル、2-ヘプタノン、ジメチルグリム、ジエチルグリム、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、酢酸イソアミル、クロロベンゼンなどがあ

げられる。

【0134】用いられる溶媒の量は、該組成物中50~95%であるのが均一な膜を形成することが可能であるという点から好ましい。

【0135】発明1の感光性樹脂組成物には、任意成分としてさらに基板と感光性樹脂組成物との密着性を向上させるための密着性向上剤、たとえばアミノシラザン、アミノアルコキシシラジン、アルキルアルコキシシラザンなど0.001~0.05%配合され、その他必要に応じて目的にあった化合物を添加することができる。

【0136】本発明の感光性樹脂組成物の製法は、前記両成分が均一に溶解混合されるかぎりとくに限定されないが、たとえば高分子化合物(A)および酸等発生化合物(a)を溶媒に溶解させるなどの方法が用いられる。

【0137】このようにして製造される感光性樹脂組成物は、一般に固形分濃度が50~5%程度で容易に流動する程度の粘度を有している。

【0138】本発明の感光性樹脂組成物を、シリコンウエハなどの基板上に塗布し、アリのベイクを行ない、UV光、Deep UV光、軟X線、電子線などの放射線を照射したのち、50~150℃程度の加熱を40秒~60秒間行なってパターン形成を行なうことができる。

【0139】感光性樹脂組成物の現像液としては、アルカリ性水溶液あるいは有機溶媒を用いることができる。アルカリ性水溶液を用いるとポジ型のパターンが形成でき、有機溶媒を用いるとネガ型のパターンを形成することができる。アルカリ性水溶液としてはたとえばアンモニア、トリエチルアミン、ジメチルアミノメタノール、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、コリンなどの水溶液を用いることができる。また有機溶媒としてはジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、メタノール、イソプロパノールやこれらの混合溶媒を用いることができる。

【0140】つぎに発明2について説明する。

【0141】発明2の感光性樹脂組成物は、前述の高分子化合物(A)、酸等発生化合物(a)に加えて、さらに多価カルボン酸エステル化合物(b)を含有する。

【0142】多価カルボン酸エステル化合物(b)は、高分子化合物(A)と同様に、露光した部分は酸等発生化合物(a)から発生する酸または塩基によって分解し、カルボキシル基に変換してアルカリ現像液に易溶性となり、溶解するが、露光しない部分はアルカリ現像液に実質的に溶解しない化合物であり、このような化合物を高分子化合物(A)とともに使用するため、露光した部分の溶解速度が高分子化合物(A)のみのばあいよりもさらに大きくすることができる。この理由は、高分子化合物(A)のばあい、分子中に多数のカルボン酸エステル基を含有する基が含まれており、露光したばあいに分子中の一部のカルボン酸エステル基のみしか分解せ

ず、アルカリ現像液に溶解しにくいものも含まれやすく、現像しにくくなるばあいも生じうるが、多価カルボン酸エステル化合物(b)のばあい、高分子化合物(A)に比して分子量が小さく(分子量250~1000程度)、したがって、カルボン酸エステル基が分解する条件下においたばあいには大部分のカルボン酸エステル基が分解してカルボキシル基に変換し、アルカリ現像液に溶解しやすくなること、および分子量が小さいため分子鎖のからまりあいなどが少なく、溶解しやすいことなどのためと考えられる。

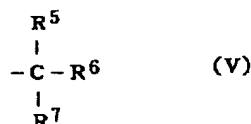
【0143】多価カルボン酸エステル化合物(b)に含まれるカルボン酸エステル基を含有する基の個数としては、現像液に対する溶解性を大きく変化させる観点から2~6個であるのが好ましく、2~4個であるのがさらに好ましい。

【0144】前記カルボン酸エステル基1個あたりの分子量としては、溶解性を大きく変化させるという観点から100~400、好ましくは100~200である。

【0145】多価カルボン酸エステル化合物(b)の具体例としては、たとえば一般式(V)：

【0146】

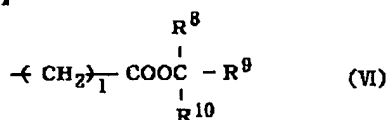
【化68】



【0147】(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はそれぞれ独立して水素原子、たとえば-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>など炭素数1~4のアルキル基、Cl、Brなどのハロゲン原子、一般式(VI)：

【0148】

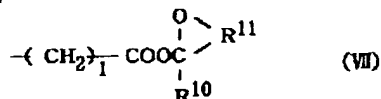
【化69】



【0149】(式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>はそれぞれ独立して水素原子、フェニル基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数1~6のオキシアルキル基またはハロゲン原子、1は0~5の整数)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基または一般式(VII)：

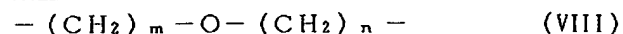
【0150】

【化70】



【0151】(式中、R<sup>10</sup>は前記に同じ、R<sup>11</sup>は炭素数3~6のアルキレン基、2重結合を有する2価の炭化水

素基または一般式(VIII)：



(式中、m、nはそれぞれ独立して1または2)で表わされる基、1は前記に同じ)、ただし、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>のうち少なくとも1つは一般式(VI)または(VII)で示されるカルボン酸エステル基を含有する基)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基を分子中に2つ以上含有する酸または塩基で分解する化合物があげられる。

10 【0152】前記一般式(V)において、R<sup>5</sup>~R<sup>7</sup>のうち、一般式(VI)または一般式(VII)で示されるカルボン酸エステル基を含有する基は、2~3個存在するのが現像液に対する溶解性を大きく変化させる観点から好ましい。

【0153】前記一般式(VI)におけるR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>またはR<sup>10</sup>の炭素数1~6のアルキル基の具体例としては、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>、シクロヘキシル基など、炭素数2~6のアルケニル基の具体例としては、-CH=CH<sub>2</sub>、-CH=CH-CH<sub>3</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>など、炭素数1~6のオキシアルキル基の具体例としては、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>など、またハロゲン原子の具体例としては、Cl、Brなどがあげられる。

20 【0154】また、一般式(VII)におけるR<sup>11</sup>の炭素数3~6のアルキレン基の具体例としては、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-など、2重結合を有する2価の炭化水素基の具体例としては、-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、-CH=CH-O-CH<sub>2</sub>-など、一般式(VIII)で表わされる基が-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>などがあげられる。

30 【0155】前記一般式(VI)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基の具体例としては、たとえば酢酸イソプロピル基、酢酸n-ブチル基、酢酸n-アミル基、酢酸ビニル基、酢酸イソプロピル基、プロピオン酸イソプロピル基、プロピオン酸n-ブチル基、プロピオン酸n-アミル基、プロピオン酸ビニル基、プロピオン酸イソプロピル基、ブタン酸イソプロピル基、ブタン酸n-ブチル基、ブタン酸n-アミル基、ブタン酸ビニル基、ブタン酸イソプロピル基などがあげられる。これらのうちでは酢酸n-ブチル基、酢酸n-アミル基、酢酸イソプロピル基、プロピオン酸n-ブチル基、プロピオン酸n-アミル基、プロピオン酸イソプロピル基が分解性などの点から好ましい。

40 【0156】また、前記一般式(VII)で表されるカルボン酸エステル基を含有する基の具体例としては、たとえば酢酸テトラヒドロピラニル基、酢酸テトラヒドロフラニル基、酢酸2、5-ジオキサニル基、プロピオン酸テトラヒドロピラニル基、プロピオン酸2、5-ジオキ

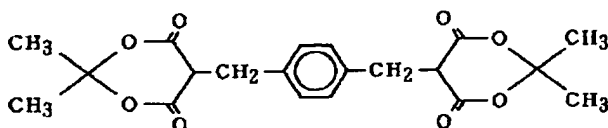


45

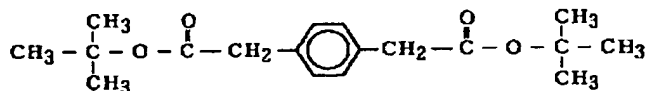
サニル基、ブタン酸テトラヒドロピラニル基、ブタン酸2,5-ジオキサニル基などがあげられる。これらのうちでは酢酸テトラヒドロピラニル基、酢酸テトラヒドロフラニル基が分解性などの点から好ましい。

【0157】前記一般式(V)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基を分子中に2つ以上含有する化\*

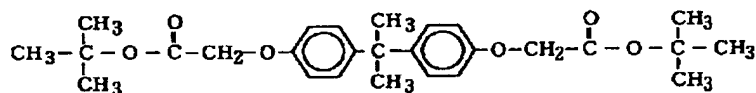
b-1:



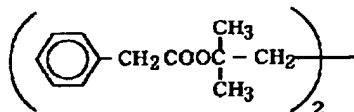
b-2:



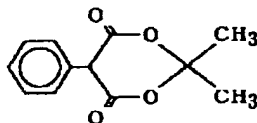
b-3:



b-4:



b-5:



【0159】などがあげられる。これらのうちでは前記b-2およびb-3が分解性の点から好ましい。

【0160】前記一般式(V)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基を分子中に2つ以上含有する化合物は、多価カルボン酸誘導体と一般式(VI)、(VI I)で表わされるカルボン酸エステル基を含有する基中のカルボン酸エステル基を形成するアルコールとを反応させる方法などにより合成される。

【0161】前記多価カルボン酸の誘導体としては、多価カルボン酸の酸クロリド、酸ブロミドなどがあげられ、前記カルボン酸エステル基を形成するアルコールと

46

\* 化合物およびそれ以外の多価カルボン酸エステル化合物の具体例としては、たとえばジ-*tert*-ブチルテレフタレート、ジ-*tert*-アミルテレフタレート、

【0158】

【化71】

40※としては、*tert*-ブチルアルコール、*tert*-アミノアルコールなどがあげられる。

【0162】前記多価カルボン酸クロリドの具体例としては、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、ビフェニルジカルボン酸ジクロリド、ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド、ジフェニルスルホンジカルボン酸ジクロリド、フェニレンジ酢酸クロリド、シクロヘキシルジカルボン酸クロリド、アダマンタンジカルボン酸クロリド、トリメシック酸トリクロリドなどがあげられる。

【0163】発明2において、高分子化合物(A)にお

けるカルボキシル基として一般式(IX)、(X)、(XI)または(XII)で表わされる基を有する高分子化合物(A)を用いると、露光部と未露光部との溶解速度の差がさらに大きくなり好ましい。

【0164】発明2の感光性樹脂組成物における高分子化合物(A)、酸等発生化合物(a)および多価カルボン酸エステル化合物(b)の配合割合としては、高分子化合物(A)と多価カルボン酸エステル化合物(b)との配合割合の合計量が99~70%になるように後者(b)0.05~30%を配合したものに、さらに酸など発生化合物(a)を1~30%配合して100%になるようにしたものが好ましい。

【0165】高分子化合物(A)と多価カルボン酸エステル化合物(b)との配合割合の合計量が99%より多いばあい、カルボン酸エステル基の分解反応を促進させる触媒となる酸または塩基の発生量が少なくなるためパターンニングが行ないにくくなる傾向が生じる。一方、前記合計量が70%未満のばあい、相溶性が不十分な感光性樹脂組成物になりがちで均一な組成物がえられにくくなり、形成されるパターンの不良が発生しやすくなる。

【0166】また、多価カルボン酸エステル化合物(b)の配合割合が0.05%以下のばあいには、多価カルボン酸エステル化合物(b)の併用効果が生じにくく、よりすぐれたパターンを形成することができにくく、30%をこえるばあいには、現像時の残渣が発生したり、3成分の相溶性がえがたくなり、好ましくない。ただし高分子化合物(A)は70~99%配合されることがドライエッチング耐性の低下を招かない点から好ましい。

【0167】高分子化合物(A)と多価カルボン酸エステル化合物(b)との配合割合の合計量の最小量が70%以上、さらには75%以上であるのが組成物の相溶性の点からさらに好ましく、最大量が99%以下、さらには98%以下であるのが光照射による酸または塩基の発生量を好適に確保し、良好なパターンニング性をうる点から好ましい。

【0168】多価カルボン酸エステル化合物(b)の最小配合割合が1%以上、さらには2%以上であるのが現像液に対する溶解性(未露光部と露光部との溶解速度の差がえられやすくなる)点から好ましく、最大配合割合が30%以下、さらには25%以下であるのが現像液に対する溶解性の点から好ましい。ただし、高分子化合物(A)の最小配合割合が70%以上、さらには75%以上であるのか均一な膜を形成することが可能であるという点から好ましく、最大配合割合が99%以下、さらには98%以下であるのが光照射による酸または塩基の発生量を好適に確保し、良好なパターンニング性をうる点から好ましい。

【0169】なお、酸等発生化合物(a)の配合量、好ましい配合量についての説明は発明1のばあいと同じで

あるため重複した説明は省略する。

【0170】発明2の感光性樹脂組成物の製法としては前記3成分が均一に混合される限りとくに限定されないが、たとえば高分子化合物(A)、多価カルボン酸エステル化合物(b)および酸等発生化合物(a)を溶媒に溶解させるなどの方法により製造される。

【0171】このようにして調製される感光性樹脂組成物は、一般に固形分濃度が5~50%程度で容易に流動する程度の粘度を有している。

【0172】なお、感光性樹脂組成物に用いられる溶媒とその使用量、前記密着性向上剤などの任意成分、感光性樹脂組成物の使用態様、現像液などは、発明1で説明したものと同一内容である。

【0173】つぎに発明3について説明する。

【0174】発明3の感光性樹脂組成物は、発明2の感光性樹脂組成物における多価カルボン酸エステル化合物(b)のかわりに、多価カルボン酸エステル化合物(b)と同じ目的を達成するために多価フェノール炭酸エステル化合物(c)を使用するものである。

【0175】前記多価フェノール炭酸エステル化合物(c)の具体例としては、たとえば2~6価の多価フェノールとジ-tert-ブチルカルボネート、ジ-tert-アミルカルボネートなどの炭酸エステル化剤とを反応させることにより製造される化合物があげられる。

【0176】前記多価フェノールの具体例としては、ハイドロキノン、カテコール、フロログルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、トリスフェノール、ジフェニルエーテルジフェノール、ジフェニルスルホンジフェノール、ヘキサヒドロキシジフェニルプロパン、テトラヒドロキシベンゾフェノンなどがあげられる。これらのうちではビスフェノールA、トリスフェノールが相溶性などの点から好ましい。

【0177】発明3において、高分子化合物(A)におけるカルボキシル基として一般式(IX)、(X)、(XI)または(XII)で表わされる基を有する高分子化合物(A)を用いると、露光部と未露光部との溶解速度の差がさらに大きくなり好ましい。

【0178】発明3の感光性樹脂組成物における高分子化合物(A)、酸等発生化合物(a)および多価フェノール炭酸エステル化合物(c)の配合割合としては、高分子化合物(A)と多価フェノール炭酸エステル化合物(c)との配合割合の合計量が99~70%になるように後者(c)0.05~30%を配合したものに、さらに酸等発生化合物(a)を1~30%配合して100%になるようにしたものが好ましい。

【0179】高分子化合物(A)と多価フェノール炭酸エステル化合物(c)との配合割合の合計量が99%より多いばあい、カルボン酸エステル基の分解反応を促進させる触媒となる酸または塩基の発生量が少なくなるためパターンニングが行ないにくくなる傾向が生じる。一

方、前記配合量が70%未満のばあい、相溶性が不十分な感光性樹脂組成物になりがちで均一な組成物がえられにくくなり、形成されるパターンの不良が発生しやすくなる。

【0180】また、多価フェノール炭酸エステル化合物(c)の配合割合が0.05%以下のばあいには、多価フェノール炭酸エステル化合物(c)の併用効果が生じにくく、より優れたパターンを形成することができにくく、30%をこえるばあいには、現像時の残渣が発生したり、3成分の相溶性がえがたくなり、好ましくない。ただし高分子化合物(A)は70~99%配合されることがドライエッチング耐性の低下を招かない点から好ましい。

【0181】高分子化合物(A)と多価フェノール炭酸エステル化合物(c)との配合割合の合計量の最小量が70%以上、さらには75%以上であるのが組成物の相溶性の点からさらに好ましく、最大量が99%以下、さらには98%以下であるのが照射による酸または塩基の発生量を好適に確保し、良好なパターンニング性をうる点から好ましい。

【0182】多価フェノール炭酸エステル化合物(c)の最小配合割合が1%以上、さらには2%以上であるのが、また、最大配合割合が30%以下、さらには25%以下であるのが現像液に対する溶解性の点から好ましい。ただし、高分子化合物(A)の最小配合割合が70%以上、さらには75%以上であるのが均一な膜を形成することが可能であるという点から好ましく、最大配合割合が99%以下、さらには98%以下であるのが照射による酸または塩基の発生量を好適に確保し、良好なパターンニング性をうる点から好ましい。

【0183】なお、酸等発生化合物(a)の配合量、好ましい配合量についての説明は発明1のばあいと同じであるため重複した説明は省略する。

【0184】発明3の感光性樹脂組成物の調製法についてとくに限定はなく、発明2と同様の方法により調製すればよい。

【0185】このようにして調製される感光性樹脂組成物は、一般に固形分濃度が5~50%程度で容易に流動する程度の粘度を有する。

【0186】なお、感光性樹脂組成物に用いられる溶媒とその使用量、前記密着性向上剤などの任意成分、感光性樹脂組成物の使用態様、現像液などは、発明1で説明したものと同一内容である。

【0187】つぎに発明4について説明する。

【0188】発明4の感光性樹脂組成物は、前述の高分子化合物(A)、酸等発生化合物(a)に加えて、さらにアルカリ可溶性高分子化合物(B)を含有する。

【0189】発明4においては、高分子化合物(A)に加えて、アルカリ可溶性高分子化合物(B)を使用するため、露光によってアルカリ現像液に可溶性になった高

分子化合物(A)のアルカリ現像液への溶解速度がさらに大きくなる。

【0190】アルカリ可溶性高分子化合物として、カルボキシル基を含有する基を側鎖に有する高分子化合物というように、アルカリ現像液に溶解しやすい高分子化合物を使用するため、露光部の溶解速度がさらに大きくなる。

【0191】前記カルボキシル基を含有する基についての説明(カルボキシル基を含有する基の内容、具体例、好ましい例、カルボキシル基含有モノマーの具体例、製法など)は、発明1のばあいと同じであるため重複した説明は省略する。

【0192】アルカリ可溶性高分子化合物の特性は、分子量としては、重量平均分子量で5000~100000、さらには5000~50000であるのが、現像液に対する溶解性、塗布性の点から好ましい。

【0193】カルボキシル基を含有する基を側鎖に有する高分子化合物は、前記カルボキシル基含有モノマーを前記高分子化合物(A)をうるための重合条件と同条件で重合することによりえられる。

【0194】えられる高分子化合物(B)の具体例としては、たとえば以下に示すごときのものがあげられる。

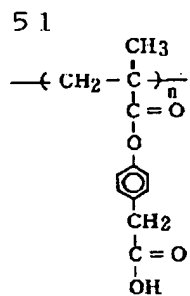
【0195】

【化72】

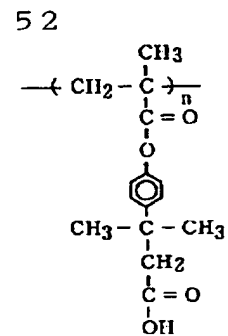
(27)

特開平7-295221

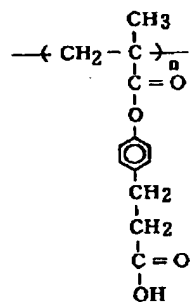
B-1 :



B-4 :

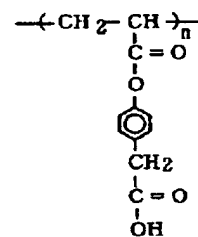


B-2 :

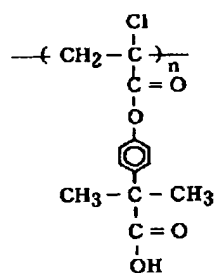


10

B-5 :

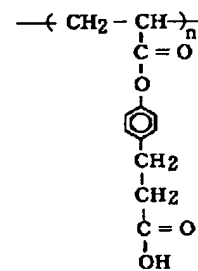


B-3 :



20

B-6 :



【0196】

【化73】

30 【0197】

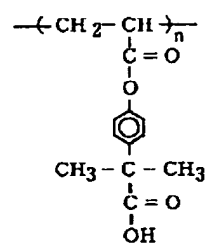
【化74】

(28)

特開平7-295221

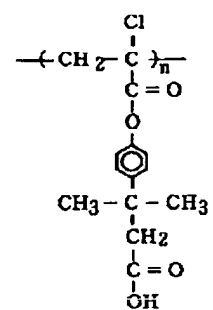
B-7 :

53



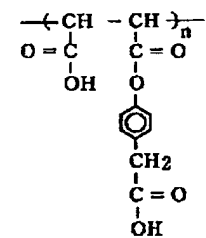
B-8 :

10



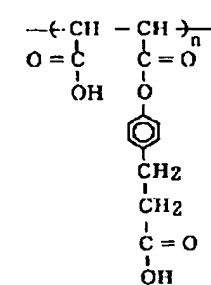
B-9 :

20

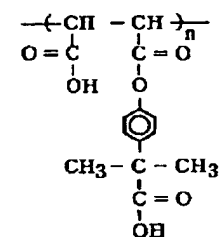
【0198】  
【化75】

B-10 :

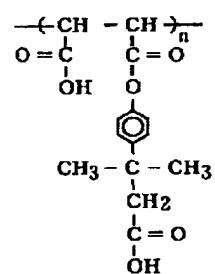
54



B-11 :



B-12 :



30

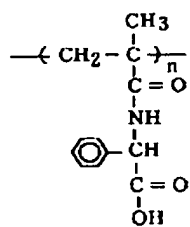
【0199】  
【化76】

(29)

特開平7-295221

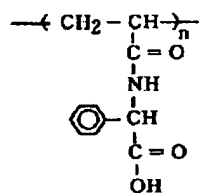
B-13:

55



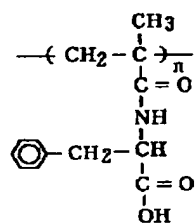
B-14:

10



B-15:

20

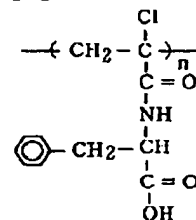


【0200】  
【化77】

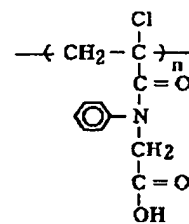
30

B-16:

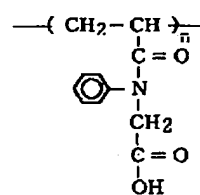
56



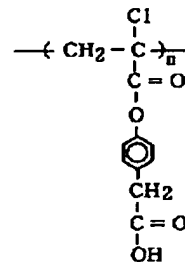
B-17:



B-18:



B-19:



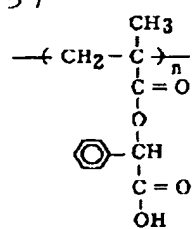
【0201】  
【化78】

(30)

特開平7-295221

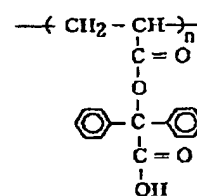
B-20:

57

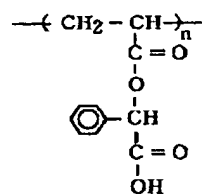


B-24:

58

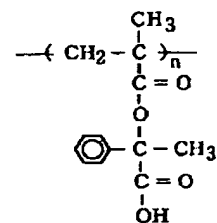


B-21:

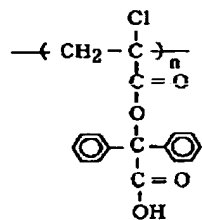


10

B-25:

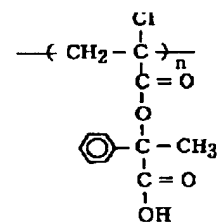


B-22:

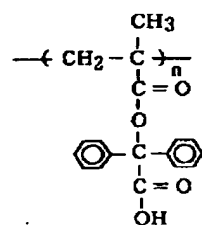


20

B-26:



B-23:



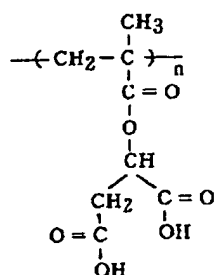
30

【0203】  
【化80】

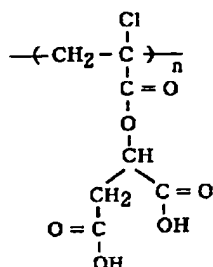
【0202】  
【化79】

59

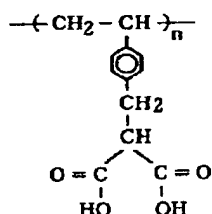
B-27:



B-28:



B-29:



【0204】これらのうちでは、用いられた高分子化合物(A)と構造が比較的類似の高分子化合物(B)を用いることが高分子化合物どうしの相溶性が良好で、感光性樹脂組成物からえられた膜の溶解が均一となるなどの点から好ましい。

【0205】また、アルカリ可溶性高分子化合物としては、前記以外にたとえばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂などのフェノール・ホルムアルデヒド系樹脂や、ポリビニルフェノール樹脂もしくはビニルフェノールとアクリル系またはスチレン系モノマーの共重合体や、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂などが用いられ、これらのうちではポリビニルフェノール樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂などが組成物の相溶性などの点から好ましい。

【0206】発明4において、高分子化合物(A)におけるカルボキシル基として一般式(IX)、(X)、(XI)または(XII)で表わされる基を有する高分子化合物(A)を用いると、露光部と未露光部との溶解速度の差がさらに大きくなり好ましい。

【0207】発明4の感光性樹脂組成物における高分子化合物(A)、酸等発生化合物(a)およびアルカリ可溶性高分子化合物(B)の配合割合としては、高分子化

60

合物(A)が98~70%、酸等発生化合物(a)が1~29%およびアルカリ可溶性高分子化合物(B)が1~29%であることが好ましい。

【0208】高分子化合物(A)の最小配合量が70%以上、さらに75%以上であるのが組成物の相溶性の点から好ましく、最大配合量が98%以下、さらには97%以下であるのが光照射による酸または塩基の発生量を好適に確保し、良好なパターンニング性をうる点から好ましい。

- 10 【0209】酸等発生化合物(a)の最小配合量が1%以上、さらには2%以上であるのが光照射による酸または塩基の発生量を好適に確保し、良好なパターンニング性をうる点から好ましく、最大配合量が29%以下、さらには25%以下であるのが組成物の相溶性の点から好ましい。

【0210】アルカリ可溶性高分子化合物(B)の最小配合量が1%以上、さらには2%以上であるのが現像液に対する溶解性の点から好ましく、最大配合量が29%以下、さらには25%以下であるのが現像液に対する溶

- 20 解性を制御するという点から好ましい。

【0211】発明4の感光性樹脂組成物の製法としては、前記3成分が均一に溶解混合される限りとくに限定されないが、たとえば高分子化合物(A)、アルカリ可溶性高分子化合物(B)および酸等発生化合物(a)を溶媒に溶解させるなどの方法により製造される。

【0212】なお、感光性樹脂組成物に用いられる溶媒とその使用量、前記密着性向上剤などの任意成分、感光性樹脂組成物の使用態様、現像液などは、発明1で説明したものと同一内容である。

- 30 【0213】以下に本発明の感光性樹脂組成物を実施例にもとづきより詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0214】〔製造例1~19〕

(アルカリ可溶性高分子化合物(B)のモノマー(カルボキシル基含有モノマー)および該高分子化合物(B)の合成 その1)表1、2記載の量の表1、2記載の原料化合物Yを表1、2記載の濃度のNaOH水溶液1リットルに溶解させた溶液に、表1、2記載の量の表1、2記載の原料化合物Xを、該溶液の温度が0~5℃に保たれるようにしながら滴下した。そののち、同温度で表1、2記載の時間反応させた。反応終了後、塩酸で中和し、沈澱物をろ過、水洗した。えられた反応物をトルエンで再結晶し、表1、2記載の合成モノマー(M-1~M-19)をえた。

【0215】えられたモノマーの収量を表1、2に示す。

【0216】つぎに、表3、4に記載のモノマー10gと重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.15gとジオキサン40gとをチッ素ガス置換した反応容器に仕込み、溶解させたのち、60℃で12時間重合さ



せた。

【0217】重合終了後反応溶液をトルエン中に滴下して重合体を析出させ、濾過したのち真空乾燥器内で乾燥させて、表3、4記載の高分子化合物（B-1～B-19）をえた。

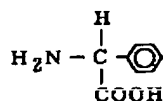
【0218】えられた高分子化合物の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）を下記方法により測定した。結果を表3、4に示す。

【0219】（重量平均分子量および数平均分子量）東ソー（株）製のHLC8020を用いたGPC測定により求めた。溶媒：テトラヒドロフラン、流量：0.8ml/分 カラムオープン温度：40℃ 検出：RIおよびUV（254nm）

なお、表1～4中の各略号は以下の成分を意味する。

X-1： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC l}$  メタクリル酸クロリド

Y-5：



\*

\* X-2： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{COC l}$   $\alpha$ -クロロアクリル酸クロリド

X-3： $\text{CH}_2=\text{CHCOC l}$  アクリル酸クロリド

X-4： $\text{HOOCCH}=\text{CHCOC l}$  フマル酸モノクロリド

Y-1： $\text{p-HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{COOH}$  p-ヒドロキシフェニル酢酸

Y-2： $\text{p-HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  3-（p-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸

10 Y-3： $\text{p-HO-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$  p-ヒドロキシフェニルイソ酪酸

Y-4： $\text{p-HO-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$  3-（p-ヒドロキシフェニル）-2,2-ジメチルプロピオン酸

【0220】

【化81】

DL-2-フェニルグリシン

【0221】Y-6： $\text{NH}_2\text{-CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  DL-フェニルアラニン

Y-7： $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_2\text{COOH}$  N-フェニルグリシン

※  
表

※M-1～M-19およびB-1～B-19は前記と同じ。

【0222】

【表1】

1

製造例 番号	原料化合物				反応条件		合成モノマー	
	X		Y		NaOH濃度 (%)	反応時間 (hr)	種類	収量 (g)
	種類	量(g)	種類	量(g)				
1	X-1	100	Y-1	160	7	3	M-1	143.0
2	X-1	100	Y-2	175	7	3	M-2	152.0
3	X-2	100	Y-3	159	7	3	M-3	147.6
4	X-1	100	Y-4	205	7	3	M-4	127.0
5	X-3	100	Y-1	185	7	3	M-5	123.6
6	X-3	100	Y-2	202	7	3	M-6	132.0
7	X-3	100	Y-3	220	7	3	M-7	117.0
8	X-2	100	Y-4	170	7	3	M-8	141.2
9	X-4	100	Y-1	125	7	3	M-9	137.5

【0223】

☆☆【表2】

表 2

製造例 番 号	原料化合物				反応条件		合成モノマー	
	X		Y		NaOH濃度 (%)	反応時間 (Hr)	種類	収量 (g)
	種類	量(g)	種類	量(g)				
10	X-4	100	Y-2	136	7	3	M-10	132.0
11	X-4	100	Y-3	147	7	3	M-11	153.0
12	X-4	100	Y-4	160	7	3	M-12	160.6
13	X-1	100	Y-5	160	10	5	M-13	98.5
14	X-3	100	Y-5	184	10	5	M-14	92.3
15	X-1	100	Y-6	174	10	5	M-15	104.8
16	X-2	100	Y-6	145	10	5	M-16	114.0
17	X-2	100	Y-7	133	10	5	M-17	120.0
18	X-3	100	Y-7	184	10	5	M-18	102.5
19	X-2	100	Y-1	134	10	5	M-19	144.3

【0224】

\*20\*【表3】

表 3

製造例 番 号	使用モノマー	高分子化合物 の種類	高分子化合物の分子量	
			Mw	Mn
1	M-1	B-1	$8.0 \times 10^3$	$3.8 \times 10^3$
2	M-2	B-2	$7.5 \times 10^3$	$3.4 \times 10^3$
3	M-3	B-3	$1.1 \times 10^4$	$5.5 \times 10^3$
4	M-4	B-4	$1.0 \times 10^4$	$4.2 \times 10^3$
5	M-5	B-5	$1.4 \times 10^4$	$6.4 \times 10^3$
6	M-6	B-6	$1.2 \times 10^4$	$5.5 \times 10^3$
7	M-7	B-7	$1.3 \times 10^4$	$5.7 \times 10^3$
8	M-8	B-8	$1.4 \times 10^4$	$6.7 \times 10^3$
9	M-9	B-9	$8.2 \times 10^3$	$3.9 \times 10^3$

【0225】

※40※【表4】

表 4

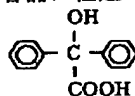
製造例 番号	使用モノマー	高分子化合物 の種類	高分子化合物の分子量	
			Mw	Mn
10	M-10	B-10	$7.8 \times 10^3$	$3.7 \times 10^3$
11	M-11	B-11	$8.5 \times 10^3$	$4.3 \times 10^3$
12	M-12	B-12	$8.2 \times 10^3$	$3.9 \times 10^3$
13	M-13	B-13	$1.1 \times 10^4$	$5.2 \times 10^3$
14	M-14	B-14	$1.3 \times 10^4$	$5.6 \times 10^3$
15	M-15	B-15	$1.2 \times 10^4$	$5.7 \times 10^3$
16	M-16	B-16	$1.3 \times 10^4$	$6.2 \times 10^3$
17	M-17	B-17	$1.05 \times 10^4$	$4.6 \times 10^3$
18	M-18	B-18	$1.3 \times 10^4$	$6.5 \times 10^3$
19	M-19	B-19	$1.1 \times 10^4$	$5.2 \times 10^3$

## 【0226】〔製造例20～29〕

(アルカリ可溶性高分子化合物(B)のモノマー(カルボキシル基含有モノマー)および該高分子化合物(B)の合成 その2)表5記載の量の表5記載の原料化合物Yとピリジン80gをテトラヒドロフラン500ccに溶解させた。この溶液を氷浴で冷却したのち、表5記載の量の表5記載の原料化合物Xを該溶液の温度が0～5℃に保たれるようにしながら滴下し、そののち4時間反応させた。溶媒をロータリーエバポレーターで留去し、残留物を2リットルの水中に投入し、精製沈澱物をえた。これを、水で数回洗浄し、減圧乾燥を行なったのち、エタノールで再結晶し、表5記載の合成モノマー(M-20～M-29)をえた。

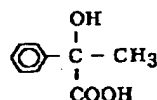
【0227】つぎに表6記載のモノマー10gと重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.16gとジオキサン40gとをチッ素ガス置換した反応容器に仕込\*

Y-10:



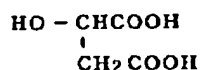
ベンジル酸

Y-11:



DL-2-フェニル酪酸

Y-12:



DL-リンゴ酸

【0231】X-1～X-3、M-20～M-29およびB-20～B-29は前記と同じ。 ※【0232】  
※【表5】

20\*み、溶解させたのち、80℃で6時間重合させた。重合終了後反応溶液をヘキサン中に滴下して重合体を析出させ、濾過したのち真空乾燥器内で乾燥させて、表6記載の高分子化合物(B-20～B-29)をえた。

【0228】えられたモノマーの収量を表5に示し、えられた高分子化合物の分子量を表6に示す。

【0229】なお、表5、6中の各略号は、以下の成分を意味する。

X-5: p-CH<sub>2</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>Cl P-ビニルベンジルクロリド

30 Y-8: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH(OH)COOH DL-マンデル酸

Y-9: マロン酸無水物

【0230】

【化82】

表 5

製造例 番号	原料化合物				合成モノマー	
	X		Y		種類	収量 (g)
	種類	量(g)	種類	量(g)		
20	X-1	100	Y-8	150	M-20	132.0
21	X-3	100	Y-8	173	M-21	133.9
22	X-2	100	Y-10	188	M-22	158.2
23	X-1	100	Y-10	225	M-23	162.8
24	X-3	100	Y-10	260	M-24	155.1
25	X-1	100	Y-11	164	M-25	140.4
26	X-3	100	Y-11	189	M-26	127.2
27	X-1	100	Y-12	132	M-27	121.2
28	X-2	100	Y-12	110.5	M-28	122.3
29	X-5	100	Y-9	81	M-29	153.4

【0233】

\* \* 【表6】  
表 6

製造例 番号	使用モノマー の種類	高分子化合物 の種類	高分子化合物の分子量	
			Mw	Mn
20	M-20	B-20	$1.1 \times 10^4$	$5.2 \times 10^3$
21	M-21	B-21	$1.3 \times 10^4$	$5.9 \times 10^3$
22	M-22	B-22	$1.25 \times 10^4$	$6.1 \times 10^3$
23	M-23	B-23	$1.14 \times 10^4$	$5.5 \times 10^3$
24	M-24	B-24	$1.32 \times 10^4$	$5.8 \times 10^3$
25	M-25	B-25	$1.0 \times 10^4$	$4.3 \times 10^3$
26	M-26	B-26	$9.5 \times 10^3$	$4.4 \times 10^3$
27	M-27	B-27	$8.8 \times 10^3$	$4.3 \times 10^3$
28	M-28	B-28	$9.5 \times 10^3$	$4.6 \times 10^3$
29	M-29	B-29	$1.1 \times 10^4$	$4.8 \times 10^3$

【0234】【製造例30~44】

(カルボン酸エステル基を側鎖に有する高分子化合物のモノマーの合成 その1) 表7記載の量の表7記載のモノマーMを、塩化チオニル100mlに溶解させ、ジメチルホルムアミド0.5mlを加え12時間反応を行なった。反応後、塩化チオニルを留去し、残留物をテトラヒドロフラン200mlに溶解させた。これと表7記載の原料化合物Yをピリジンを用いて室温で12時間反応させたのち、溶媒を留去し残留物を2リットルの水に投入し、析出物をエタノールで再結晶し表7記載のモノマ※50

※-M-30~M-44をえた。

【0235】えられたモノマーの収量を表7に示す。

【0236】なお、表7中の各略号は、以下の成分を意味する。

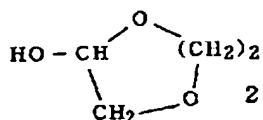
Y-13:  $C(CH_3)_2(C_2H_5)-OH$  t-アミルアルコールY-14:  $C(CH_3)_3-OH$  t-ブチルアルコールY-15:  $CH(CH_3)_2-OH$  2-アロパノールY-16:  $CH_2=CHCH_2-OH$  2-アロベン-1-オール

69

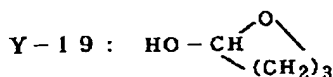
70

Y-17:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{OH}$  1-メチルビニルアルコール \*【0237】  
ニルアルコール \*【化83】

Y-18:



## 2. 5-ジオキサニルアルコール



テトラヒドロフランアルコール

【0238】Y-20:  $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}$  ※2、M-30~M-44は前記と同じ。

2 1, 1-ジメチルアリルアルコール

【0239】

MA: メタクリル酸

【表7】

M-1、M-2、M-5、M-6、M-19~M-2 ※

表 7

製造例 番 号	原料化合物				合成モノマー	
	モノマー M		Y		種類	収量 (g)
	種類	量 (g)	種類	量 (g)		
30	M - 1	50	Y - 13	20	M - 30	33.0
31	M - 6	50	Y - 13	20	M - 31	26.4
32	M - 1	50	Y - 14	17	M - 32	34.5
33	M - 6	50	Y - 14	17	M - 33	31.0
34	M - 1	50	Y - 15	14	M - 34	33.0
35	M - 20	50	Y - 15	14	M - 35	29.8
36	M - 19	50	Y - 16	12	M - 36	26.2
37	M - 21	50	Y - 16	14	M - 37	30.0
38	M - 1	50	Y - 17	13	M - 38	32.5
39	M - 22	50	Y - 17	9	M - 39	22.5
40	M - 5	50	Y - 18	25	M - 40	31.9
41	M - 2	50	Y - 19	19	M - 41	26.0
42	MA	25	Y - 14	21.5	M - 42	24.8
43	MA	25	Y - 13	25.5	M - 43	31.4
44	MA	25	Y - 20	25.0	M - 44	29.1

【0240】〔製造例45～47〕

(カルボン酸エステル基を側鎖に有する高分子化合物のモノマーの合成 その2) イソプロピルアルコール500ccに金属ナトリウム10.5gと表8記載の量の表8記載の原料化合物Yを加えた。この溶液に表8記載の量の表8記載の原料化合物Xを加え、室温で24時間反応させた。溶媒をロータリーエバポレーターで留去し、残留物をエーテルで再結晶を行ない表8記載の合成モノマー(M-45~M-47)をえた。

【0241】えられたモノマーの収量を表8に示す。

【0242】なお、表8中の各略号は以下の成分を意味する。

★ X-5 : 前記に同じ

Y-21:  $\text{CH}_2(\text{COO}-t\text{-Bu})_2$  マロン酸ジ  
ブチルエステル

Y-22:  $\text{CH}(\text{COO}-t\text{-Bu})(\text{CH}_2\text{COO}-t\text{-Bu})_2$  トリカルバリル酸-トリ-*t*-ブチルエステル

Y-23:  $\text{CH}(\text{COO}-t\text{-Bu})_3$  メタントリカルボン酸-トリ-*t*-ブチルエステル

M-45～M-47は前記に同じ。

【0243】

【表8】

★

表 8

製造例 番号	原料化合物				合成モノマー	
	X		Y		種類	収量 (g)
	種類	量 (g)	種類	量 (g)		
45	X-5	70	Y-21	100	M-45	91.5
46	X-5	70	Y-22	160	M-46	126.6
47	X-5	70	Y-23	145	M-47	103.0

## 【0244】[製造例48~71]

(カルボキシル基を含有する基と、前記カルボン酸エステル基を含有する基の両方を高分子の側鎖に有する高分子化合物(A)の合成) 高分子化合物(A)は、前記アルカリ可溶性高分子化合物のモノマーと、前記カルボン酸エステル基を側鎖に有する高分子化合物のモノマーを共重合することによってえた。

【0245】表9、10記載の量の表9、10記載のモノマー2種と重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.15gとジオキサン40gとをチッ素ガス置換した反応容器に仕込み、溶解させたのち、60℃で12\*

\*時間重合させた。重合終了後反応液をトルエン中に滴下して重合体を析出させ、濾過したのち真空乾燥器内で乾燥させて表9、10記載の高分子化合物(A-1~A-24)をえた。

【0246】えられた高分子化合物の分子量を表9、10に示す。

【0247】なお、表9、10中のモノマーの略号およびA-1~A-24は前記と同じである。

【0248】

【表9】

9

製造例 番号	使用モノマー				高分子化合物 の種類	高分子化合物の分子量	
	種類	量 (g)	種類	量 (g)		Mw	Mn
48	M-1	7.0	M-32	3.8	A-1	$1.2 \times 10^4$	$6.2 \times 10^3$
49	M-6	6.0	M-33	5.0	A-2	$1.7 \times 10^4$	$8.0 \times 10^3$
50	M-1	7.0	M-30	4.0	A-3	$1.1 \times 10^4$	$5.1 \times 10^3$
51	M-6	6.0	M-31	5.3	A-4	$1.5 \times 10^4$	$7.1 \times 10^3$
52	M-1	6.0	M-34	4.8	A-5	$1.4 \times 10^4$	$7.2 \times 10^3$
53	M-20	7.0	M-35	3.6	A-6	$1.2 \times 10^4$	$5.6 \times 10^3$
54	M-3	8.0	M-36	2.0	A-7	$9.2 \times 10^3$	$4.4 \times 10^3$
55	M-21	7.0	M-37	3.6	A-8	$1.0 \times 10^4$	$5.3 \times 10^3$
56	M-10	5.0	M-33	5.2	A-9	$1.8 \times 10^4$	$8.7 \times 10^3$
57	M-5	8.0	M-40	2.8	A-10	$8.8 \times 10^3$	$4.2 \times 10^3$
58	M-29	6.0	M-45	5.6	A-11	$1.4 \times 10^4$	$6.7 \times 10^3$
59	M-27	5.0	M-30	7.2	A-12	$1.9 \times 10^4$	$8.6 \times 10^3$

【0249】

※ ※【表10】

製造例 番号	使用モノマー				高分子化合物 の種類	高分子化合物の分子量	
	種類	量 (g)	種類	量 (g)		Mw	Mn
60	M-6	7.0	M-45	4.5	A-13	$1.3 \times 10^4$	$6.8 \times 10^3$
61	M-5	8.0	M-46	4.5	A-14	$1.0 \times 10^4$	$4.8 \times 10^3$
62	M-5	8.0	M-47	4.2	A-15	$9.5 \times 10^3$	$4.6 \times 10^3$
63	M-13	7.0	M-34	3.6	A-16	$1.1 \times 10^4$	$5.2 \times 10^3$
64	M-15	7.0	M-30	3.7	A-17	$1.2 \times 10^4$	$5.5 \times 10^3$
65	M-17	6.0	M-36	5.0	A-18	$1.5 \times 10^4$	$6.5 \times 10^3$
66	M-20	5.0	M-32	6.3	A-19	$1.6 \times 10^4$	$7.6 \times 10^3$
67	M-22	8.0	M-39	2.3	A-20	$8.2 \times 10^3$	$4.0 \times 10^3$
68	M-25	7.0	M-35	3.4	A-21	$1.2 \times 10^4$	$5.6 \times 10^3$
69	M-1	7.0	M-42	2.0	A-22	$1.1 \times 10^4$	$5.4 \times 10^3$
70	M-20	8.0	M-43	1.4	A-23	$1.0 \times 10^4$	$5.1 \times 10^3$
71	M-23	5.0	M-44	2.6	A-24	$1.7 \times 10^4$	$7.8 \times 10^3$

## 【0250】【製造例72】

(多価カルボン酸エステル化合物の合成) イソプロピルアルコール500ccに金属ナトリウム12gとメルドラム酸75gを加えた。この溶液にp-キシリレンジクロリド45gを加え室温で24時間反応を行なった。溶媒をロータリーエバポレーターで留去し、残留物をエーテルに溶解させ、数回エーテル層を水で洗浄した。エーテル層を乾固したのちエタノールで再結晶を行ない、目的とするキシリレンビスメルドラム酸化合物b-1をえた。

【0251】b-1および以下のb-2～b-4の化学式は前記と同じである。

## 【0252】【製造例73】

(多価カルボン酸エステル化合物の合成 その2) p-フェニレンジ酢酸50gを塩化チオニル100mlに溶解させ、ジメチルホルムアミドを0.5ml加えて12時間反応を行なった。反応後塩化チオニルを減圧留去し、残留物をテトラヒドロフラン200ccに溶解させた。これを、40gのn-ブチルアルコールと45gのピリジンとを200ccのテトラヒドロフランに混合させた溶液に加えて室温で12時間反応を行なった。そののち溶媒をロータリーエバポレーターで留去し、残留物を2リットルの水中に投入し、析出物をエタノールで再結晶し、目的とするフェニレンジ酢酸エステル化合物b-2をえた。

## 【0253】【製造例74】

(多価カルボン酸エステル化合物の合成 その3) アセトン500ccにビスフェノールAを50g溶解させた溶液に、炭酸カリウム45gと0.1gのヨウ化カリウムを加えた。さらにn-ブチルプロモ酢酸90gを加え24時間還流を行ない反応させた。反応後、溶媒をロー

タリーエバポレーターで留去し、残留物を2リットルの水中に投入し、析出物をエタノールで再結晶し、目的とするフェノキシ酢酸エステル化合物b-3をえた。

## 【0254】【製造例75】

(多価カルボン酸エステル化合物の合成 その4) 2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール50gとピリジン60gをテトラヒドロフラン500ccに溶解させた。この溶液を氷浴中で冷却しつつ、フェニル酢酸クロリド110gを加えて0～5℃で4時間反応させた。反応後、溶媒をロータリーエバポレーターで留去し、残留物を2リットルの水中に投入し、析出物をエタノールで再結晶し、目的とするジオールフェニル酢酸エステル化合物b-4をえた。

## 【0255】【実施例1～30および比較例1～3】

(レジスト液の調製) 表11～16記載の高分子化合物、酸等発生化合物、多価カルボン酸エステル化合物、多価フェノールの炭酸エステル化合物、アルカリ可溶性高分子化合物の所定量を表11～16記載量の溶媒(ジエチレングリコールジメチルエーテル)に溶解させ、0.25ミクロンのフィルターを用いてレジスト溶液を調製した。このレジストを用いて下記の方法により解像度を測定した。結果を表11～16に示す。

(解像度の測定) 前記レジストをスピンコーターを用いてシリコンウエハー上に塗布し、約1ミクロン膜厚のパターン形成膜をえた。この膜に表11～16記載量の光を照射したのち、ホットプレート上で100℃で90秒間加熱を行なった。そののち2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像を行なった。ラインアンドスペースパターンが形状よく解像できたマスク寸法を解像度とした。

【0256】なお、表11～16中の各略号は以下の内

容を示す。

- a-1: トリフェニルスルホニウムトリフレイト  
 a-2: ジフェニルヨードニウムトリフレイト  
 a-3: トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート  
 a-4: トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート  
 b-6: ジーエーブチルテレフタレート  
 c-1: ビスフェノールAのジーエーブチルカルボネート  
 c-2: トリスフェノールのトリスエーブチルカルボネート

\*ネート

- B-30: ポリビニルフェノール  
 B-31: ポリビニルフェノールの水酸基の20モル%をトープトキシカルボニル基で保護したもの  
 KrF: KrFエキシマレーザ  
 高分子化合物(A)、アルカリ可溶性高分子化合物(B)、多価カルボン酸エステル化合物b-1~b-5は前記と同じ。

【0257】

10 【表11】

表 11

実施例番号	感光性樹脂組成物											結果		
	高分子化合物		酸等発生化合物		多価カルボン酸エステル		多価フェノール炭酸エステル		アルカリ可溶性高分子化合物		溶媒(部)	光源	露光量( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	解像度( $\mu\text{m}$ )
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部				
1	A-1	19	a-1	1	-	-	-	-	-	-	80	KrF	13mJ	0.35
2	A-6	19	a-1	1	-	-	-	-	-	-	80	KrF	13mJ	0.35
3	A-22	19	a-1	1	-	-	-	-	-	-	80	KrF	15mJ	0.35
4	A-13	19	a-1	1	-	-	-	-	-	-	80	KrF	13mJ	0.35
5	A-1	18	a-2	2.0	-	-	-	-	-	-	80	KrF	11mJ	0.35
6	A-6	18	a-2	2.0	-	-	-	-	-	-	80	KrF	12mJ	0.35

【0258】

※30※【表12】

表 12

実施例番号	感光性樹脂組成物											結果		
	高分子化合物		酸等発生化合物		多価カルボン酸エステル		多価フェノール炭酸エステル		アルカリ可溶性高分子化合物		溶媒(部)	光源	露光量( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	解像度( $\mu\text{m}$ )
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部				
7	A-3	28.2	a-2	0.6	b-6	1.2	-	-	-	-	70	KrF	13mJ	0.35
8	A-1	28.2	a-3	0.6	b-1	1.2	-	-	-	-	70	電子線	5 $\mu\text{C}$	0.13
9	A-3	28.2	a-2	0.6	b-2	1.2	-	-	-	-	70	KrF	13mJ	0.3
10	A-21	28.2	a-2	0.6	b-3	1.2	-	-	-	-	70	電子線	8 $\mu\text{C}$	0.15
11	A-1	28.2	a-1	0.6	b-4	1.2	-	-	-	-	70	KrF	10mJ	0.25
12	A-22	28.2	a-1	0.6	b-1	1.2	-	-	-	-	70	KrF	12mJ	0.35

【0259】

★ ★【表13】



表 1 3

実施例 番 号	感 光 性 樹 脂 組 成 物											結 果		
	高分子化合物		酸等発生化合物		多価カルボン酸 エステル		多価フェノール 炭酸エステル		アルカリ可溶性 高分子化合物		溶 媒 (部)	光 源	露光量 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部				
13	A-23	27.9	a-1	0.6	b-2	1.5	-	-	-	-	70	KrF	10mJ	0.3
14	A-24	28.2	a-1	0.9	b-3	0.9	-	-	-	-	70	KrF	10mJ	0.3
15	A-14	28.2	a-1	0.9	b-4	0.9	-	-	-	-	70	KrF	12mJ	0.3
16	A-2	28.2	a-2	0.6	b-5	1.2	-	-	-	-	70	KrF	12mJ	0.35
17	A-2	28.2	a-1	0.6	-	-	c-1	1.2	-	-	70	KrF	10mJ	0.3
18	A-6	28.2	a-1	0.6	-	-	c-2	1.2	-	-	70	KrF	13mJ	0.35

【0260】

\* \* 【表14】  
表 1 4

実施例 番 号	感 光 性 樹 脂 組 成 物											結 果		
	高分子化合物		酸等発生化合物		多価カルボン酸 エステル		多価フェノール 炭酸エステル		アルカリ可溶性 高分子化合物		溶 媒 (部)	光 源	露光量 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部				
19	A-15	27.9	a-2	0.6	-	-	c-1	1.5	-	-	70	KrF	12mJ	0.35
20	A-22	28.2	a-1	0.6	-	-	c-1	1.2	-	-	70	KrF	12mJ	0.35
21	A-8	26.4	a-2	0.9	-	-	-	-	B-30	2.7	70	KrF	13mJ	0.35
22	A-10	27.0	a-1	0.9	-	-	-	-	B-31	2.1	70	KrF	11mJ	0.3
23	A-15	27.0	a-2	0.9	-	-	-	-	B-31	2.1	70	KrF	11mJ	0.3
24	A-20	27.0	a-5	0.9	-	-	-	-	B-30	2.1	70	KrF	13mJ	0.35

【0261】

※ ※ 【表15】

実施例 番 号	感光性樹脂組成物											結 果		
	高分子化合物		酸等発生化合物		多価カルボン酸 エステル		多価フェノール 炭酸エステル		アルカリ可溶性 高分子化合物		溶 媒 (部)	光 源	露光量 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )
	種 類	部	種 類	部	種 類	部	種 類	部	種 類	部				
25	A-16	27.0	a-2	0.9	-	-	-	-	B-20	2.1	70	KrF	11mJ	0.3
26	A-6	27.0	a-1	0.9	-	-	-	-	B-23	2.1	70	電子線	8 $\mu\text{C}$	0.15
27	A-13	27.0	a-1	0.9	-	-	-	-	B-27	2.1	70	電子線	8 $\mu\text{C}$	0.15
28	A-21	27.0	a-1	0.9	-	-	-	-	B-1	2.1	70	電子線	8 $\mu\text{C}$	0.15
29	A-4	26.4	a-2	0.9	-	-	-	-	B-30	2.7	70	KrF	15mJ	0.35
30	A-5	26.4	a-1	0.9	-	-	-	-	B-4	2.7	70	KrF	13mJ	0.35

【0262】

\* \* 【表16】  
表 16

比較例 番 号	感光性樹脂組成物											結 果		
	高分子化合物		酸等発生化合物		多価カルボン酸 エステル		多価フェノール 炭酸エステル		アルカリ可溶性 高分子化合物		溶 媒 (部)	光 源	露光量 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )
	種 類	部	種 類	部	種 類	部	種 類	部	種 類	部				
1	-	-	a-1	1	-	-	-	-	B-31	19	80	KrF	18mJ	0.35
2	-	-	a-1	0.6	b-2	1.2	-	-	B-31	28.2	70	KrF	20mJ	0.35
3	-	-	a-1	0.6	-	-	c-1	1.2	B-31	28.2	70	KrF	10mJ	0.35

【0263】

【発明の効果】以上のように、発明1の感光性樹脂組成物は、放射線露光に対する高い感度と高い解像度を有し、放射線感応レジスト材料として極めて有用であり、微細パターンが必要とされる超LSIなどの半導体デバイスの製造に有効に利用できるものである。

【0264】発明2の感光性樹脂組成物は、発明1の前記効果に加え、未露光部と露光部の現像液に対する溶解速度の差がさらにすぐれている。

【0265】発明3の感光性樹脂組成物は、発明1の前記効果に加え、未露光部と露光部の現像液に対する溶解速度の差がさらにすぐれている。

【0266】発明4の感光性樹脂組成物は、発明1の前記効果に加え、露光部の溶解速度が向上しパターンの抜け性がさらにすぐれている。

【0267】発明2-1の感光性樹脂組成物は、発明2の前記効果に加え、露光部の溶解速度が向上し、未露光部と露光部の溶解速度の差がさらに大きくなる点がすぐ※

※れている。

【0268】発明4-1の感光性樹脂組成物は、発明4の前記効果に加え、露光部の溶解速度が向上し、未露光部と露光部の溶解速度の差がさらに大きくなる点がすぐれている。

【0269】発明1-1の感光性樹脂組成物は、発明1の前記効果に加え、ドライエッチング耐性がさらにすぐれている。

【0270】発明2-2の感光性樹脂組成物は、発明2の前記効果に加え、ドライエッチング耐性がさらにすぐれている。

【0271】発明3-1の感光性樹脂組成物は、発明3の前記効果に加え、ドライエッチング耐性がさらにすぐれている。

【0272】発明4-2の感光性樹脂組成物は、発明4の前記効果に加え、ドライエッチング耐性がさらにすぐれている。

フロントページの続き

(72)発明者 堀辺 英夫  
尼崎市塚口木町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機  
株式会社材料デバイス研究所内

(72)発明者 久保田 繁  
尼崎市塚口木町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機  
株式会社材料デバイス研究所内